JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN
VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **406.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1914.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 406. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:

Fischer, Emil, und Richard von Grävenitz: Über Verwandlungen der d-α-Aminomethyläthylessigsäure . 1

Lepsius, Richard, Über einige Didepside der Oxybenzoesäuren und der Syringasäure 11

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Breslau:

I. Biltz, Heinrich, und Paul Damm, Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäure 22

II. Dieselben, Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäureglykoldialkyläther 59

Borsche, W., und D. Rantscheff, Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol 101

Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

I. Zincke, Th., Über Arylschwefelchloride 103

Zincke, Th., und H. Röse, Über 3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid. (Dritte Mitteilung) 103

II. Zincke, Th. und H. Röse, Über 3-Nitrotolyl-4-mercaptan 127

Michael, Arthur, Über die Zahl der Isomeren bei merotropen und desmotropen Verbindungen. (Sechste Abhandlung.) Die isomeren Formen des Formylphenylessigesters. 137

Digitized by Google

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.:
Hellthaler, Theodor, α-Chlor- und -Brom- Substitutionsprodukte α, α′-ungesättigter Ketone 151

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel:
Harries, C., Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen 173
Lichtenberg, Otto, Beiträge zur Kenntnis der Umwandlungsprodukte der Hydrohalogenkautschukarten und über ihre thermische Dissoziation 227

Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Charlottenburg:
Gerngroß, O., und Hormaz Kersasp, Über Salze der Acetylsalicylsäure 240

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich:
Werner, A., Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. (Zweite Mitteilung: Über Dioxaloverbindungen) 261

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.
Straus, Fritz, Über Physostigmin. (2. Vorläufige Mitteilung) 332

Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:
Piloty, O., J. Stock und E. Dormann, Über die Konstitution des Blutfarbstoffs. Über das Hämopyrrol und die Phonopyrrolcarbonsäuren 342

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

406. Band.

Über Verwandlungen der d-α-Aminomethyl-äthylessigsäure;

von *Emil Fischer* und *Richard von Grävenitz.*

(Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingelaufen am 10. Juni 1914.)

Durch partielle Vergärung mit Hefe hat bereits Felix Ehrlich[1]) die l-α-Aminomethyläthylessigsäure aus der Racemverbindung dargestellt. Um auch die d-Verbindung zu erhalten, haben wir die chemische Methode, Überführung in die Formylverbindung, Zerlegung derselben mit Brucin und schließliche Abspaltung der Formylgruppe benutzt. Die d-Verbindung glauben wir ziemlich rein erhalten zu haben. Ihr Drehungsvermögen in wäßriger Lösung ($[\alpha]_D = + 11{,}0^0$) wurde etwa 20 Proz. höher gefunden als beim reinsten Präparat der l-Verbindung von Ehrlich ($[\alpha]_D = - 9{,}1^0$). Auf die völlige Reinigung der l-Verbindung haben wir verzichtet. Unser Verfahren ist etwas umständlicher als die Gärungsmethode, die wir nachgeprüft haben, die übrigens auch in bezug auf Ausbeute zu wünschen übrig läßt. Aber es hat den Vorzug, daß man beide Komponenten, und die d-Verbindung, wie erwähnt, in reinerer Form gewinnt.

Die aktive α-Aminomethyläthylessigsäure schien uns ein geeignetes Material für Studien über Waldensche Umkehrung, weil man hoffen durfte, von hier aus durch

[1]) Biochemische Zeitschrift 8, 455 (1908).

Digitized by Google

verschiedene Substitutionen zur Methyläthylessigsäure (aktive Valeriansäure) zu gelangen. Leider hat sich aber gezeigt, daß die Aminosäure sowohl bei der Einwirkung von salpetriger Säure wie bei der Behandlung mit Nitrosylbromid in optisch inaktive Produkte verwandelt wird. Sie gleicht darin der aktiven Phenylaminoessigsäure[1]) oder der Phenylmethylaminoessigsäure[2]), bei denen aber die Erscheinung durch die Nachbarschaft des Phenyls bedingt zu sein schien. Eine ähnliche Erfahrung hat W. Marckwald[3]) bei der Bromierung der aktiven Valeriansäure nach dem Volhardschen Verfahren gemacht, denn auch hier war die isolierte Methyläthylbromessigsäure völlig inaktiv. Aber diese Operation wird bei höherer Temperatur ausgeführt, und zudem scheint die intermediäre Bildung der Gruppe COBr die Racemisation noch zu befördern. Das Beispiel der Aminosäure ist deshalb wichtiger und scheint uns für theoretische Betrachtungen Beachtung zu verdienen; denn wir hatten eher das Gegenteil erwartet, weil die Beladung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms mit den etwas schwerfälligen zwei Alkylen eine größere Stabilität der sterischen Anordnung zu gewähren schien.

In der Tat ist die aktive Aminosäure selbst gegen die gewöhnlichen Racemisierungsmittel recht beständig. Ehrlich[4]) gibt zwar an, daß die freie Aminosäure leicht racemisierbar sei, weil sie schon beim Kochen ihrer wäßrigen oder alkoholischen Lösung zum Teil in Racemkörper verwandelt werde, während das salzsaure Salz beständig sei. Im Gegensatz dazu haben wir aber gefunden, daß unsere reine d-Verbindung weder beim 10stündigen Erhitzen der wäßrigen Lösung, noch beim 16stündigen Erhitzen einer stark alkalischen Lösung auf 100° eine

[1]) E. Fischer und O. Weichhold, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1293 (1908).

[2]) Mc. Kenzie u. Clough, Journ. chem. soc. **101**, 390 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 58 (1896).

[4]) a. a. O.

Digitized by Google

merkbare Racemisierung erfährt. Durch die Beständigkeit der alkalischen Lösung unterscheidet sich die aktive α-Aminomethyläthylessigsäure also von den meisten gewöhnlichen α-Aminosäuren, die in alkalischer Lösung bei 100° eine langsame Racemisation erleiden. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Erfahrungen, die H. D. Dakin[1]) beim Hydantoin der α-Aminomethyläthylessigsäure im Gegensatz zu anderen racemisierbaren Hydantoinen, oder die O. Rothe[2]) über die verschiedene Beständigkeit der aktiven Mandelsäure bzw. Atrolactinsäure gegen warmes Alkali gemacht hat, und welche beide Herren durch die Möglichkeit einer Enolisierung bei den racemisierbaren Stoffen erklären.[3]) Jedenfalls steht die größere Neigung zur Racemisierung bei dem sekundär gebundenen Kohlenstoff in Zusammenhang mit der größeren Beweglichkeit des hier vorhandenen Wasserstoffatoms. Aber derselbe Einfluß äußert sich nicht allein in der Racemisierbarkeit, sondern überhaupt in einer größeren Reaktionsfähigkeit der α-substituierten Säuren, die in der α-Stellung noch Wasserstoff enthalten. Eine Bestätigung dafür liefert ebenfalls die α-Aminomethyläthylessigsäure, denn sie reagiert sowohl in der racemischen wie in der aktiven Form mit Ameisensäure, salpetriger Säure oder Nitrosylbromid langsamer als Alanin oder Leucin.

Um so bemerkenswerter ist die oben erwähnte völlige Racemisierung bei der Substitution der Aminogruppe.

Es wäre nun von Interesse, die der Aminosäure entsprechende aktive α-Oxymethyläthylessigsäure zu bereiten, um ihre Verwandlung in α-Chlormethyläthylessigsäure auszuführen, denn Mc. Kenzie und Clough[4]) haben gezeigt, daß durch diese Reaktion die Aktivität der α-Oxymethylphenylessigsäure (Atrolactinsäure) nicht zerstört wird.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1910**, II. 553.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 843 (1914).

[3]) Vgl. auch H. Leuchs und J. Wutke. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2425 (1913).

[4]) Journ. chem. Soc. **97**, 1017 (1910).

Digitized by Google

dl-α-Aminomethyläthylessigsäure.

Für die Darstellung wurde die Vorschrift von M. Slimmer[1]) benutzt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die schon von Böcking studierte Addition von Blausäure an Methyläthylketon durch Zusatz von 2—3 Tropfen einer sehr konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat zu beschleunigen. Die Reaktion erfolgt dann so schnell, daß es nötig ist, sie durch Kühlung zu mäßigen. Die Ausbeute an Aminosäure war etwas besser als bei Slimmer, denn sie betrug 72 Proz. der Theorie, berechnet auf das angewandte Keton. Beim mehrwöchigen Stehen einer Lösung in verdünntem Alkohol entstanden ziemlich große Krystalle, die ein Mol. Wasser enthielten, das bei 100° und 15—20 mm entwich.

0,2410 g Sbst. verloren 0,0321 g H_2O
0,3421 g „ „ 0,0457 g H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_5H_{11}O_2N + H_2O$ (135,11)	I	II
H_2O	13,33	13,32	13,36

Herr Dr. H. Schneiderhöhn im hiesigen mineralogischen Institut der Universität hatte die Güte, sie zu untersuchen und teilt uns darüber folgendes mit:

„Rhombisch, anscheinend holoedrisch. Achsenverhältnis a : b = 0,81 : 1. Da in der Zone {100} {001} keine weiteren Flächen entwickelt waren, konnte das Verhältnis b : c nicht festgestellt werden.

Beobachtete Formen = {100} {010} {001} {110} ∢ 110 : $\bar{1}10$ = etwa 78° (mit dem Anlegegoniometer). Die Flächen waren stark gestreift, Messung mit Reflexionsgoniometer nicht möglich.

Optische Verhältnisse: Mittlerer Brechungsindex 1,51 (Cedernholzöl nach der Methode von Schroeder van der Kolk beobachtet). Doppelbrechung stark, ungefähr 0,04. Achsenebene in {001}. Auf {010} tritt die spitze Bisektrix mit mit einem sehr kleinen Achsenwinkel aus. Dispersion nicht merklich."

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 400 (1902).

Digitized by Google

dl-Formyl-α-aminomethyläthylessigsäure.

100 g trockene Aminosäure werden mit 200 ccm möglichst wasserfreier Ameisensäure (99 Proz.) 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann die Säure unter 15—20 mm Druck möglichst vollständig abdestilliert. Diese Operation wird noch dreimal wiederholt, und der schließlich zurückbleibende Krystallbrei mit 300 ccm eiskaltem Wasser sorgfältig verrührt. Die scharf abgesaugte Masse (44 g) läßt sich dann aus etwa der neunfachen Menge heißem Wasser umkrystallisieren. Ausbeute an reinem Präparat 36,5 g = etwa 30 Proz. der Theorie.

Sämtliche Mutterlaugen können im Vakuum eingedampft und von neuem formyliert werden, wodurch die Ausbeute erheblich steigt.

Zur Analyse war nochmals aus warmem Wasser umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1525 g gaben 0,2785 CO_2 und 0,1051 H_2O.
0,3951 g „ 33,7 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck über 33 prozentiger KOH.

Ber. für $C_6H_{11}O_3N$ (145,1)		Gef.
C	49,62	49,81
H	7,64	7,71
N	9,66	9,76

Die Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 175,5—176° (korr.) unter Gasentwicklung. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther und Benzol. Dagegen wird sie von Alkalien und Ammoniak leicht aufgenommen. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in flachen, meist sechsseitigen Formen.

Zerlegung der Formylverbindung in die optisch-aktiven Komponenten.

70 g Formylverbindung und 190 g Brucin (wasserfrei) werden in 2060 ccm Alkohol von 85 Proz. unter Erwärmen gelöst. Bleibt diese Flüssigkeit über Nacht

Digitized by Google

im Eisschrank, so findet reichliche Krystallisation statt. Zum Schluß wird noch eine Stunde auf 0° abgekühlt und der Krystallbrei abgesaugt. Ausbeute ungefähr 110 g. Da das Salz noch große Mengen des Antipoden enthält, so muß es 3—4 mal in der gleichen Weise aus 85 prozentigem Alkohol (auf 1 g ungefähr 80 ccm) umkrystallisiert werden, bis die in Freiheit gesetzte Säure, zu ungefähr 10 Proz. in $^3/_4$ n-Kalilauge gelöst, eine spezifische Drehung von ungefähr + 6,5° zeigt. Dabei bleibt ungefähr die Hälfte des Salzes in den Mutterlaugen, die natürlich durch rationelle Krystallisation wieder verwertet werden können.

Für die Gewinnung der freien Säure werden 12 g Brucinsalz in 60 ccm Wasser suspendiert, in Eis gekühlt, nach Zusatz von 24 ccm n-Kalilauge 10 Minuten stark geschüttelt, das gefällte Brucin abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Um den Rest des Brucins aus der Lösung zu entfernen, schüttelt man sie erst mit Chloroform, dann mit Äther. Schließlich wird sie mit 4 ccm 5n-Salzsäure versetzt und bei 10—15 mm Druck eingeengt, bis der größte Teil der Formylverbindung auskrystallisiert ist. Zum Filtrat fügt man noch 1,5 ccm 5n-Salzsäure zu, um das Kali ganz zu neutralisieren, und läßt durch Verdunsten den Rest der Formylverbindung auskrystallisieren. Ausbeute sehr gut.

Für die Analyse war nochmals aus warmem Wasser umkrystallisiert und unter 15—20 mm bei 100° getrocknet.

0,1475 g gaben 0,2686 CO_2 und 0,1000 H_2O.
0,1728 g „ 14,55 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck über 33 prozentiger KOH.

	Ber. für $C_6H_{11}O_3N$ (145,1)	Gef.
C	49,62	49,66
H	7,64	7,59
N	9,66	9,68

Für die optische Untersuchung diente die alkalische Lösung.

Digitized by Google

0,1346 g Substanz; gelöst in $^3/_4$n-KOH (1,45 Mol); Gesamtgewicht der alkalischen Lösung 2,0058 g; $d_4^{22} = 1{,}044$. Drehung im 1 dm-Rohr 0,50° nach rechts bei 22° und Natriumlicht; mithin $[\alpha]_D^{22} = + 7{,}14°$.

Die Säure gleicht der inaktiven Verbindung in der Form der Krystalle und in der Löslichkeit. Der Zersetzungspunkt lag einige Grade höher.

Der optische Antipode der *d*-Säure findet sich als Brucinsalz in den Mutterlaugen. Wir haben darauf verzichtet, sie in optisch reinem Zustand darzustellen, aber ein Präparat von $[\alpha]_D = - 2{,}2°$ für die Umwandlung in die Aminosäure und deren Zersetzung mit Nitrosylbromid benutzt.

d-α-Aminomethyläthylessigsäure.

2 g Formylverbindung vom höchsten Drehungsvermögen wurden mit 20 ccm 10 prozentigem Bromwasserstoff $1^1/_4$ Stunden im Wasserbad erhitzt, dann unter 15—20 mm Druck zur Trockne verdampft. Um den Bromwasserstoff zu entfernen, lösten wir in 25 ccm Wasser, kochten mit 6 g Bleioxyd 15—20 Minuten, fällten aus dem Fitrat das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampften die abermals filtrierte Flüssigkeit unter geringem Druck. Als die Lösung des Rückstandes in sehr wenig Wasser mit viel heißem Alkohol versetzt wurde, schied sich die Aminosäure in farblosen, glänzenden, sehr kleinen Nadeln aus. Im lufttrocknen Zustand enthielt sie ebenso wie der Racemkörper 1 Mol. Wasser, das beim einstündigen Erhitzen auf 100° unter 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd völlig entwich.

0,1242 g verloren 0,0168 H_2O.
0,1621 g „ 0,0217 H_2O.

Ber. für $C_5H_{11}O_2N + H_2O$ (135,12)		Gef.	
H_2O	13,33	13,53	13,39

0,1217 g (wasserhaltig) gaben 11,2 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck über 33 prozentiger KOH.

Ber. für $C_5H_{11}O_2N + H_2O$		Gef.
N	10,37	10,53

Digitized by Google

0,1404 g trockne Säure gaben 0,2650 CO_2 und 0,1162 H_2O.

	Ber. für $C_5H_{11}O_2N$ (117,1)	Gef.
C	51,24	51,48
H	9,47	9,26

0,1257 g Substanz; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,3039 g; $d_4^{16} = 1{,}025$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 0,95° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{16} = + 9{,}61$.

Das Präparat war aber noch nicht optisch rein, denn durch weiteres Umkrystallisieren der freien Aminosäure aus Wasser und Alkohol konnte das Drehungsvermögen bis auf 11,0° gesteigert werden.

0,1189 g Substanz; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,3265 g; $d_4^{19} = 1{,}018$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 0,99° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{19} = + 10{,}9°$ (± 0,3).

0,1189 g Substanz; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1,3928 g; $d_4^{19} = 1{,}019$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 0,96° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{19} = + 11{,}0°$ (± 0,2).

Ob damit der Endwert wirklich erreicht ist, läßt sich allerdings nicht sagen.

Entsprechend der Beobachtung von Ehrlich mit der l-Säure dreht die d-Verbindung in Salzsäure ebenfalls nach rechts.

0,01724 g Substanz, gelöst in 20 prozentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 0,17280 g; $d_4^{21} = 1{,}105$. Drehung im $^1/_2$ dm-Rohr bei 21° und Natriumlicht 0,40° nach rechts; mithin $[\alpha]_D^{21} = + 7{,}26°$ (± 0,4°).

Die aktive Aminosäure ist dem Racemkörper sehr ähnlich, insbesondere sublimiert sie leicht, ohne zu schmelzen und bildet dann eine sehr lockere Masse.

Wie schon erwähnt, behält die Aminosäure sowohl in wäßriger wie in alkalischer Lösung auch bei längerem Erhitzen auf 100° ihre Aktivität, wie folgende Versuche zeigen.

a) 0,1373 g Substanz, gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1,0235 g. Drehung im 1 dm-Rohr sofort + 1,57°, nach 10stündigem Erhitzen auf 100° + 1,53°.

b) 0,1318 g Substanz, gelöst in 2n-Natronlauge. Gesamtgewicht der alkalischen Lösung 1,5555 g. Drehung im

Digitized by Google

1 dm-Rohr sofort + 0,69°; nach 4 stündigem Erhitzen auf 100° war die Drehung + 0,68°, nach weiteren 12 Stunden + 0,69°.

c) 0,0477 g Substanz, gelöst in 2n-Natronlauge. Gesamtgewicht der alkalischen Lösung 0,6975 g. Drehung im 1 dm-Rohr sofort + 0,57°, nach 16 stündigem Erhitzen im Wasserbade + 0,59°.

Verhalten der d-α-Aminomethyläthylessigsäure gegen Brom und Stickoxyd.

Aus ökonomischen Gründen haben wir für den Versuch nicht die Aminosäure selbst, sondern ihre Formylverbindung und auch diese nicht in der optisch reinsten Form, sondern mit $[\alpha]_D = + 5{,}2°$ (in alkalischer Lösung) benutzt.

7 g Formylverbindung wurden genau so, wie es früher beim Formyl-d-leucin[1]) geschah, durch einstündiges Kochen mit 20prozentigem Bromwasserstoff in Aminosäure verwandelt, die Lösung im Vakuum verdampft, der Rückstand wieder in 20 ccm 20prozentigem Bromwasserstoff gelöst, nach Zusatz von 10 g Brom auf $-10°$ abgekühlt und ein Stickoxydstrom durchgeleitet. Nach 3 Stunden wurden abermals 3 g Brom zugefügt und noch 2 Stunden Stickoxyd eingeleitet. Aus der Flüssigkeit schieden sich allmählich Öltropfen ab. Zum Schluß wurde das noch vorhandene freie Brom durch einen starken Luftstrom zum allergrößten Teil entfernt, dann Äther zugefügt, der Rest des Broms mit schwefliger Säure weggenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, und der beim Verdampfen des Äthers bleibende Rückstand bei 0,6 mm destilliert. Die erste Fraktion, die bei der Temperatur des Ölbads von 90—110° rasch überging, war ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Öl (2,2 g), das ungefähr den Bromgehalt der Monobrommethyläthylessigsäure hatte, und erwies sich als optisch völlig inaktiv. Bei der Temperatur des

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2929 (1906).

Digitized by Google

Bades von 110—130° gingen 2 g einer schwach bräunlichen Flüssigkeit über, die 54 Proz. Brom enthielt und ebenfalls ganz inaktiv war.

Wir haben dann denselben Versuch mit 10 prozentigem Bromwasserstoff wiederholt und uns überzeugt, daß die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Broms und Stickoxyds optisch stark aktiv war. Das Endresultat blieb aber dasselbe, denn das abgeschiedene bromhaltige Öl war sowohl vor wie nach der Destillation im hohen Vakuum optisch inaktiv.

Die Wirkung des Broms und Stickoxyds geht also hier lange nicht so glatt vonstatten wie beim Alanin, Leucin oder Phenylalanin, und wir halten es deshalb für wohl möglich, daß die völlige Racemisierung damit in Zusammenhang steht.

Verwandlung der d-α-Aminomethyläthylessigsäure in inaktive α-Oxymethyläthylessigsäure.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure geht bei der α-Aminomethyläthylessigsäure ebenfalls erheblich langsamer vonstatten als bei den gewöhnlichen α-Aminosäuren. Um die Gefahr der sekundären Racemisierung der gebildeten Oxysäure durch die langdauernde Wirkung der verwandten Agenzien möglichst zu vermeiden, haben wir die Operation auf Kosten der Ausbeute unterbrochen, lange bevor die Aminosäure völlig zersetzt war.

1 g d-α-Aminomethyläthylessigsäure ($[\alpha]_D = + 10{,}5^0$) wurde in 10 ccm n-Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur 0,8 g Kaliumnitrit (1,1 Mol.) in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln im Laufe von 6 Stunden eingetragen. Die Stickstoffentwicklung war recht langsam. Zum Schluß wurde zur Entfernung der salpetrigen Säure überschüssiger Harnstoff zugegeben und nach Beendigung der Stickstoffentwicklung die Flüssigkeit zehnmal mit je 20 ccm Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein krystallinischer Rückstand (0,26 g). Er wurde ohne weitere Reinigung

Digitized by Google

optisch geprüft. Sowohl eine 10prozentige wäßrige Lösung, wie eine 10prozentige Lösung in Natronlauge mit oder ohne Zusatz von Borax zeigten im 1 Dezimeterrohr gar keine Drehung unter Bedingungen, wo eine Drehung von 0,02° der Beobachtung nicht hätte entgehen können. Im übrigen besaß das Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther den Schmelzpunkt (72—73°) und die sonstigen Eigenschaften der inaktiven α-Oxymethyläthylessigsäure.

Derselbe Versuch wurde mehrmals mit anderen Präparaten sowohl der d-, wie der l-Aminosäure, die etwas niedrigere Drehungen besaßen, wiederholt, aber stets dasselbe Resultat erhalten.

Über einige Didepside der Oxybenzoesäuren und der Syringasäure;[1]

von *Richard Lepsius.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin].

(Eingelaufen am 10. Juni 1914.)

Auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer habe ich nach seinen allgemeinen Methoden folgende neue Didepside dargestellt:

Di-m-oxybenzoesäure
m-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure
p-Oxybenzoyl-m-oxybenzoesäure
Di-syringasäure
Syringoyl-p-oxybenzoesäure
p-Oxybenzoyl-syringasäure.

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation von R. Lepsius, Berlin 1911.

Digitized by Google

Ihre meist recht glatte Bildung beweist von neuem die Brauchbarkeit der synthetischen Verfahren. Auch in den Eigenschaften gleichen sie den bekannten Körpern.

m-Carbomethoxy-oxybenzoesäure,
$CH_3OOC.O.C_6H_4.COOH$.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g m-Oxybenzoesäure in 145 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) gibt man unter starkem Schütteln 7,52 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in 2—3 Portionen. Beim Ansäuern entsteht ein farbloser Niederschlag, der in warmem Aceton gelöst und durch warmes Wasser wieder gefällt wird. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 151° (korr.), sind leicht löslich in Alkalien, Pyridin und Aceton, etwas schwerer in Chloroform, Alkohol und Essigäther, sehr schwer in Äther, Benzol; in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und vor allem in kaltem Wasser sind sie äußerst schwer löslich; in heißem Wasser lösen sie sich etwas besser. Ausbeute sehr gut.

0,1931 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3901 CO_2 und 0,0739 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_5$ (196,06)	Gef.
C	55,09	55,10
H	4,11	4,28

Chlorid, $CH_3COO.OC_6H_4COCl$. 10 g trockne Säure werden mit 13 g Phosphorpentachlorid vermischt, wobei bald klare gelbe Lösung entsteht. Wird das Phosphoroxychlorid unter 20 mm abdestilliert, so krystallisiert der Rückstand. Er wird aus heißem Ligroin umgelöst. Ausbeute sehr gut. Farblose Nadeln. Schmelzp. 63°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff.

0,1930 g gaben 0,3555 CO_2 und 0,0579 H_2O.
0,1985 g „ 0,1309 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_4Cl$ (214,52)	Gef.
C	50,35	50,24
H	3,29	3,36
Cl	16,53	16,31

Digitized by Google

Carbomethoxy-di-m-oxybenzoesäure,
$CH_3OOC.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g m-Oxybenzoesäure in 73 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) gibt man während einer halben Stunde unter guter Kühlung und anhaltendem Schütteln in mehreren Portionen und abwechselnd eine Lösung von 15,5 g m-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid (1 Mol.) in 150 ccm Äther und 72 ccm n-Natronlauge (1 Mol.). Nach dem Eintragen der letzten Portion wird das Schütteln noch eine Viertelstunde fortgesetzt. Nach dem Abheben der ätherischen Schicht wird mit verdünnter Salzsäure gefällt. Ausbeute etwa 20 g. Diese werden in heißem Aceton gelöst und bis zur eben bleibenden Trübung mit warmem Wasser versetzt. Beim langsamen Erkalten scheiden sich kleine farblose Nädelchen ab. Ausbeute an reinem Produkt 14 g.

0,1570 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3483 CO_2 und 0,0553 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_7$ (316,10)	Gef.
C	60,74	60,50
H	3,83	3,94

Schmelzp. 169° (korr.). Spielend leicht löslich in Aceton, Sodalösung, Ammoniak und Pyridin, leicht in Alkohol und heißem Chloroform; in Benzol und in Wasser sowohl in der Kälte wie in der Hitze schwer löslich.

Chlorid, $CH_3COO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COCl$. Gleiche Mengen Säure und Phosphorpentachlorid werden gemischt und gelinde erwärmt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Beim Abdestillieren des Oxychlorids unter 20 mm erstarrt der Rückstand und wird aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Farblose glänzende Nädelchen. Schmelzp. 91—92° (korr.), leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und heißem Ligroin.

0,1584 g gaben 0,0643 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_6Cl$ (334,55)	Gef.
Cl	10,60	10,04

Digitized by Google

Di-m-oxybenzoesäure,
$HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Man übergießt 1 g reine Carbomethoxyverbindung mit 9,5 ccm in Eis gekühlter n-Ammoniaklösung (3 Mol.), schüttelt bis zur klaren Lösung, hält diese $2^1/_2$ Stunden bei 20° und fällt mit stark verdünnter Salzsäure. Durch Lösen in warmem Aceton und Zusatz von heißem Wasser erhält man das Didepsid in farblosen Nädelchen, die bei 199° (korr.) schmelzen, in Aceton und Alkohol leicht, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich sind.

0,1512 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3608 CO_2 und 0,0559 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_5$ (258,08)		Gef.
C	65,10	65,08
H	3,90	4,14

m-Carbomethoxy-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

Darstellung wie bei Carbomethoxy-di-m-oxybenzoesäure. Das Rohprodukt fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung als schleimiger Niederschlag. Wird durch Lösen in heißem Aceton und Zusatz von heißem Wasser in kleinen farblosen Nädelchen erhalten, die bei 201° (korr.) schmelzen und in Wasser, Benzol sehr schwer löslich sind.

0,1630 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3615 CO_2 und 0,0556 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_7$ (316,10)		Gef.
C	60,74	60,49
H	3,83	3,82

Chlorid, $CH_3O_2C.O.C_6H_4.CO.OC_6H_4COCl$. Wird wie das obige Isomere dargestellt und krystallisiert aus heißem Ligroin in farblosen Nadeln, die häufig kuglig verwachsen sind, bei 105—106° (korr.) schmelzen und sich in Äther, Benzol, Chloroform leicht lösen.

0,1621 g gaben 0,3423 CO_2 und 0,0501 H_2O.
0,1964 g „ 0,0846 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{11}O_6Cl$ (334,55)		Gef.
C	57,39	57,59
H	3,31	3,46
Cl	10,60	10,66

Digitized by Google

m-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure,
$HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Die Verseifung der Carbomethoxyverbindung wird erschwert durch die geringe Löslichkeit des Ammoniaksalzes in Wasser. Man löst deshalb in Pyridin, fügt die für 3 Mol. berechnete Menge wäßriges Ammoniak zu, läßt 3 Stunden bei 20° stehen und fällt vorsichtig mit stark verdünnter Salzsäure. Wird der feinkörnige Niederschlag in warmem Aceton gelöst und allmählich warmes Wasser zugefügt, so krystallisiert das Depsid in farblosen Nädelchen.

0,1603 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3822 CO_2, 0,0574 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_5$ (258,08)		Gef.
C	65,10	65,03
H	3,90	4,01

Schmilzt bei 239—240° (korr.) nach vorhergehendem Sintern und schwacher Bräunung. Leicht löslich in Pyridin, Sodalösung, Ammoniak, Aceton und Alkohol; schwer in Benzol.

p-Carbomethoxy-oxybenzoyl-m-oxybenzoesäure.

Darstellung wie bei den Isomeren. Krystallisiert aus heißem Aceton durch Zusatz von Wasser in farblosen Nädelchen, die nach geringer Sinterung bei 185° (korr.) schmelzen, in Ammoniak, Alkalicarbonat, Pyridin und Aceton leicht, in Benzol schwer löslich sind.

0,1515 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3378 CO_2 und 0,0540 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_7$ (316,10)		Gef.
C	60,74	60,81
H	3,83	3,99

Chlorid. Krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nädelchen, die häufig zu kugelförmigen Aggregaten verwachsen sind. Schmelzp. 120° (korr.).

0,1825 g gaben 0,0775 g AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{11}O_6Cl$ (334,55)		Gef.
Cl	10,60	10,51

Digitized by Google

p-Oxybenzoyl-m-oxybenzoesäure.

Wurde aus der Carbomethoxyverbindung genau so dargestellt, wie die Di-m-oxybenzoesäure. Die aus Aceton mit Wasser erhaltenen farblosen Nädelchen schmolzen bei 254° (korr.) zu einer schwach braun gefärbten Flüssigkeit. Löslichkeit ähnlich wie bei den Isomeren.

0,1611 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3854 CO_2 und 0,0592 H_2O.

0,1648 g, bei 100° und 26 mm getrocknet, gaben 0,3921 CO_2 und 0,0606 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_5$ (258,08)	Gef.	
C	65,10	65,24	64,89
H	3,90	4,11	4,11

Carbomethoxy-syringasäure,

$CH_3OOC.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH$.

Die Syringasäure war durch Methylierung der Gallussäure[1]) bereitet. Bei der Carbomethoxylierung, die in der gewöhnlichen Weise ausgeführt werden kann, färbt sich die alkalische Lösung erst rötlich und dann schmutzig-grün. Beim Ansäuern fällt erst ein gelblichbraunes dickes Öl, das allmählich fest wird. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Aceton und Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die kurzen farblosen Nadeln sind öfters kuglig vereinigt, schmelzen bei 191—192° (korr.) nach vorhergehendem Sintern, lösen sich leicht in Aceton, Pyridin, Ammoniak, Natriumcarbonat, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform.

0,1677 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3166 CO_2 und 0,0705 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_7$ (256,10)	Gef.
C	51,54	51,49
H	4,72	4,70

Chlorid, $CH_3O_2C.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COCl$, in der gewöhnlichen Weise dargestellt und aus heißem Ligroin umkrystallisiert, bildet farblose Nädelchen, die bei 123 bis 124° (korr.) schmelzen, in Äther, Chloroform, Benzol leicht,

[1]) Diese Annalen 340, 219 (1905).

Digitized by Google

in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin schwerer löslich sind.

0,1620 g gaben 0,2856 CO_2 und 0,0583 H_2O.
0,1429 g „ 0,0732 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_6Cl$ (274,55)	Gef.
C	48,08	48,08
H	4,04	4,03
Cl	12,91	12,67

Carbäthoxy-syringasäure,

$C_2H_5OOC.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH$.

Wird ebenso dargestellt und gereinigt wie die Carbomethoxyverbindung, hat ähnliche Löslichkeit und schmilzt bei 182—183° (korr.). Ausbeute sehr gut.

0,1633 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3178 CO_2 und 0,0791 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_7$ (270,11)	Gef.
C	53,31	53,08
H	5,22	5,42

Das *Chlorid*, $C_2H_5.O_2C.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COCl$, in der gewöhnlichen Weise hergestellt, krystallisiert aus heißem Ligroin in farblosen, häufig büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 75°.

0,1988 g, bei 35° und 20 mm getrocknet, gaben 0,0939 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_6Cl$ (288,56)	Gef.
Cl	12,29	11,68

Carbomethoxy-di-syringasäure,

$CH_3OOC.O.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH$.

Wegen der Neigung der Syringasäure, in alkalischer Lösung Sauerstoff aufzunehmen, empfiehlt es sich, die Kupplung im Wasserstoffstrom auszuführen.

10 g Carbomethoxysyringoylchlorid werden in 100 ccm Äther und 100 ccm Benzol gelöst; 7,22 g Syringasäure (1 Mol.) werden unter Durchleiten von Wasserstoff in dem von E. Fischer[1]) angegebenen Apparate mit 36,4 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) übergossen und gelöst. Zu der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2882 (1908).

Digitized by Google

in Kältemischung gut gekühlten Lösung der Säure läßt man nun unter starkem Schütteln abwechselnd 40 ccm der Chloridlösung und 10 ccm Natronlauge, die durch Verdünnen von 36,5 ccm n-Natronlauge auf 50 ccm hergestellt ist, zufließen. Schließlich wird noch eine halbe Stunde geschüttelt, dann die wäßrige Schicht abgehoben und langsam mit n-Salzsäure versetzt. Dabei fällt das Kupplungsprodukt in schwach gelben Nadeln. Aus Aceton und Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln. Ausbeute 10,5 g.

0,1621 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3287 CO_2 und 0,0684 H_2O.

0,1600 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3226 CO_2 und 0,0653 H_2O.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_{11}$ (436,16)		Gef.	
C	55,03	55,30	54,99
H	4,62	4,72	4,57

Schmelzp. 223—224° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Pyridin und Alkali.

Disyringasäure,

$HO.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH$.

2 g reiner Carbomethoxy-di-syringasäure werden mit 13,81 ccm n-Ammoniaklösung (3 Mol.) übergossen. Nach einigem Schütteln entsteht eine klare, farblose Lösung, die sich jedoch nach etwa 10 Minuten unter gleichzeitiger Trübung braun zu färben beginnt. Allmählich entsteht eine krystallinische Fällung, während die Lösung immer dunkler wird. Nach 2—3 Stunden wird abgesaugt und mit wenigen Tropfen eiskalten Wassers gewaschen. Die farblose, in reinem Wasser leicht lösliche Masse ist das Ammoniaksalz des Didepsids.

0,1700 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 4,8 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{21}O_9N$ (395,18)	Gef.
N 3,55	3,24

Aus der wäßrigen Lösung des Salzes wird durch Salzsäure das freie Depsid gefällt. Eine weitere Menge

Digitized by Google

erhält man beim Ansäuern der braunen ammoniakalischen Mutterlauge. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Aceton unter Zusatz von Tierkohle bildet es farblose Nädelchen, die nach vorherigem Sintern bei 260° (korr.) schmelzen.

0,1616 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3368 CO_2 und 0,0700 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_9$ (378,14)	Gef.
C	57,12	56,84
H	4,80	4,85

Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin und Alkalicarbonat; schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser. Charakteristisch ist die geringe Löslichkeit des Ammoniaksalzes in überschüssigem Ammoniak. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung.

Carbomethoxysyringoyl-p-oxybenzoesäure,

$CH_3OOC.O.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Nach dem üblichen Schema dargestellt und aus heißem Aceton mit Wasser krystallisiert, bildet sie farblose, glänzende Nädelchen, die beim Reiben stark elektrisch werden und bei 203° (korr.) nach vorheriger Sinterung schmelzen.

0,1556 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3278 CO_2 und 0,0619 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_9$ (376,13)	Gef.
C	57,43	57,45
H	4,29	4,45

Das *Chlorid*, $CH_3OOC.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COO.C_6H_4.COCl$, wird durch gelindes Erwärmen von 1 Tl. Säure mit 1,4 Tln. Phosphorpentachlorid, Verjagen des Oxychlorids unter 20 mm und Umkrystallisieren des festen Rückstands aus heißem Ligroin mit 87 Proz. Ausbeute in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 150—151° (korr.) erhalten. Leicht löslich in Äther, Benzol.

0,1644 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3298 CO_2 und 0,0572 H_2O.

0,1740 g gaben 0,0661 AgCl.

Digitized by Google

Ber. für $C_{18}H_{15}O_8Cl$ (394,58)		Gef.
C	54,74	54,71
H	3,83	3,89
Cl	8,99	9,40

Syringoyl-p-oxybenzoesäure,

$HO.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.O.C_6H_4.COOH$.

2 g Carbomethoxysyringoyl-p-oxybenzoesäure werden in 16 ccm (3 Mol.) n-Ammoniak gelöst. Die schwach grünliche Flüssigkeit wird nach einigen Minuten trübe und scheidet bald eine gallertartige, weiße Masse ab. Nach $2^1/_2$ Stunden wird mit der 3—4 fachen Menge Wasser übergossen, wodurch klare Lösung eintritt, und langsam mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei eine weiße, meist flockige Fällung eintritt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Aceton mit Wasser erhält man farblose Nädelchen vom Schmelzp. 208° (korr.).

0,1669 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3691 CO_2 und 0,0690 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_7$ (318,11)		Gef.
C	60,36	60,31
H	4,43	4,63

Leicht löslich in Aceton, Pyridin und Alkali. In Ammoniak, wie Disyringasäure, nur bei großer Verdünnung oder in der Wärme löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung.

p-Carbomethoxy-oxybenzoyl-syringasäure,

$CH_3OOC.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH$.

Eine Lösung von 5 g Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid in 52 ccm Äther wird mit 4,62 g (1 Mol.) Syringasäure, gelöst in 23,3 ccm n-Natronlauge (1 Mol.), im Wasserstoffstrom unter weiterem Zusatz von 1 Mol. n-Natronlauge in der früher geschilderten Weise gekuppelt. In der wäßrigen Schicht ist zuletzt eine reichliche Menge von krystallinischen Salzen suspendiert. Nach Abtrennung des Äthers fällt beim Übersättigen mit Salzsäure das Kupplungsprodukt als gelblicher Niederschlag und wird durch Umlösen aus heißem Aceton mit Wasser

Digitized by Google

unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 228—229° (korr.) erhalten.

0,1643 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3462 CO_2 und 0,0639 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_9$ (376,13)	Gef.
C	57,43	57,47
H	4,29	4,35

Das *Chlorid*, $CH_3OOC.O.C_6H_4.COO.C_6H_2(OCH_3)_2.COCl$, in der üblichen Weise mit 83 Proz. Ausbeute dargestellt, krystallisierte in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 138° (korr.) und war in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich.

0,1673 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3360 CO_2 und 0,0570 H_2O.

0,1933 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,0702 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_8Cl$ (394,58)	Gef.
C	54,74	54,77
H	3,83	3,81
Cl	8,99	8,98

p-Oxybenzoyl-syringasäure,

$HO.C_6H_4.CO.O.C_6H_2(OCH_3)_2.COOH$.

2 g Carbomethoxyverbindung werden in 16 ccm n-Ammoniak (3 Mol.) gelöst und etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Wird die braune Flüssigkeit dann filtriert und angesäuert, so fällt das Depsid als flockiger Niederschlag (1,6 g) und wird durch Abscheidung aus der Lösung in heißem Aceton durch Wasser in farblosen Nädelchen gewonnen. Beim Verdunsten der acetonischen Lösung entstehen mikroskopische, kurze, meist zugespitzte Prismen.

0,1547 g, bei 100° und 20 mm getrocknet, gaben 0,3419 CO_2 und 0,0652 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_7$ (318,11)	Gef.
C	60,36	60,28
H	4,44	4,72

Das Depsid schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 282—284° (korr.) unter starker Bräunung und langsamer Gasentwicklung. Es löst sich leicht in Alkalien, Pyridin und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institute der Universität Breslau.]

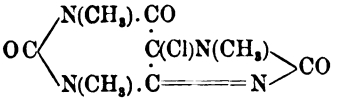
I. Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäure;

von *Heinrich Biltz* und *Paul Damm.*

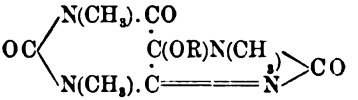
(Eingelaufen am 2. Juni 1914.)

Die vorliegende Untersuchung nahm ihren Ausgang von dem Wunsche, einige weitere Derivate der $\Delta^{4,9}$-Isoharnsäure darzustellen; einer Säure, die sich von der gewöhnlichen Harnsäure dadurch unterscheidet, daß die Doppelbindung an der Stelle 4,9 statt an der Stelle 4,5 steht. Derivate einer solchen Isoharnsäure waren bisher nur in der Trimethylreihe[1]) bekannt. Von der dem Kaffein entsprechenden 1,3,7-Trimethylharnsäure war durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Chloroform eine *1,3,7-Trimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure* (I) erhalten worden, die sich mit Methyl- oder Äthylalkohol leicht in *1,3,7-Trimethyl-5-alkoxy-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäuren* (II) überführen ließ.

I.



II.



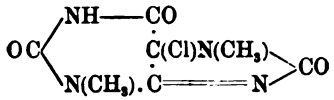
Dieselben Alkoxylverbindungen konnten auch durch Kochen von Lösungen der 1,3,7-Trimethylharnsäureglykoläther in Eisessig erhalten werden, wobei an den Stellen 4,9 1 Mol. Alkohol austrat.

Es gelang nunmehr, die entsprechenden Verbindungen der dem Theobromin zugehörigen 3,7-Dimethylharnsäure zu gewinnen: nämlich die *3,7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure* (III) und die *3,7-Dimethyl-5-alkoxy-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäuren* (IV).

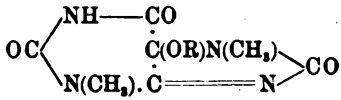
[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3553 (1910).

Digitized by Google

III.



IV.



Die Eigenschaften der neuen Dimethylderivate entsprechen weitgehend denen der Trimethylderivate; hierüber und über einige Unterschiede ist im experimentellen Teile der Arbeit berichtet.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde eine Reihe eigenartiger Stoffe erhalten, deren Aufklärung nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitete und erst glückte, als parallel gehende Arbeiten bei anderen methylierten Harnsäuren Vergleichsmaterial gefördert hatten. So erklärt es sich, daß sich die Ausführung der Untersuchung auf mehrere Jahre erstreckte und zu einer größeren Reihe von neuen Stoffen und Stofftypen führte, als man in der Reihe der gewöhnlich als nicht gerade sehr reaktionsfähig angesehenen Harnsäuren erwarten sollte. In dieser und der folgenden Arbeit sind nur Derivate der 3,7-Dimethylharnsäure beschrieben.

Als Ausgangsmaterial diente *3,7-Dimethylharnsäure*, die aus dem jetzt leicht zugänglichen 8-Chlortheobromin[1]) recht bequem erhalten werden kann. Durch Chlor in Gegenwart von Chloroform wurde sie mit über 90 Proz. Ausbeute in *3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure* (III) verwandelt. Später fanden wir, daß man denselben Stoff viel bequemer direkt aus Theobromin erhalten kann, wenn man Chlor in ein Gemisch von Theobromin und Eisessig leitet. Das so erhaltene Präparat enthält 1 Mol. Eisessig, das es bei längerem Aufbewahren im Vakuumexsiccator zum Teil abgibt; es ist auch sonst nicht so rein wie das aus Dimethylharnsäure erhaltene, ist aber für alle präparativen Zwecke ein vortreffliches Ausgangsmaterial.

Reduktion führt es glatt in *3,7-Dimethylharnsäure* über. Da es zu diesem Zwecke nicht nötig ist, die Chlor-

[1]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1526 (1911).

Digitized by Google

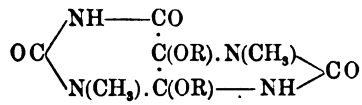
isoverbindung zu isolieren, kann man aus Theobromin direkt in einer Operation 3,7-Dimethylharnsäure herstellen; und zwar in beliebiger Menge. 3,7-Dimethylharnsäure ist dadurch ein leicht zugänglicher Stoff geworden. Als Reduktionsmittel bewährte sich eine salzsaure Lösung von Stannochlorid.

3,7-Dimethylchlorisoharnsäure löst sich leicht in Wasser, wobei das bekannte *3,7-Dimethylharnsäureglykol*[1]) in recht guter Ausbeute entsteht.

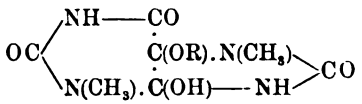
Wenn man 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure in eisgekühlten Alkohol, der mit Pyridin versetzt ist, einträgt, wird Chlor durch Alkoxyl ersetzt, und man erhält *3,7-Dimethyl-5-alkoxyisoharnsäuren* (IV). Wenn man dabei aber das Pyridin fortläßt, so entsteht ein um 1 Mol. Alkohol reicherer Stoff, der sich als *3,7-Dimethylharnsäureglykol-dialkyläther* (V) herausstellte.

Diese Dimethylharnsäureglykoläther erfahren eine sehr eigenartige Umsetzung, wenn man sie in wenig konz. Salzsäure auflöst, oder sonst Säuren darauf einwirken läßt. Es entstehen neue Stoffe, die sich von den Glykoläthern durch Ersatz eines Alkyls durch Wasserstoff unterscheiden. Die nächstliegende Erklärung hat sich schließlich als richtig erwiesen: es sind *Halbäther des 3,7-Dimethylharnsäureglykols*, und zwar mit Alkoxyl in Stellung 5 (VI).

V.



VI.



Diese Halbäther zeigten eine bemerkenswerte Beständigkeit. Weder konz. Schwefelsäure noch kochende 2n-Natronlauge veränderte sie. Im Zusammenhange damit steht, daß sie sich unter vielerlei Bedingungen bilden: so wenn 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure auf Alkohol ohne Kühlung zur Einwirkung kommt; oder beim

[1]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1524 (1911).

Digitized by Google

Chlorieren eines Gemisches von 3,7-Dimethylharnsäure und Alkohol; oder beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Theobromin und Alkohol, am besten unter Zugabe von Chloroform. In den beiden letzten Fällen entsteht ein Nebenprodukt, von dem in der folgenden Arbeit die Rede ist.

Oxydation mit rauchender Salpetersäure baut die Halbäther zu *Methylparabansäure*, Reduktion mit Jodwasserstoff zu *1-Methylhydantoin* ab.

Ihrer Zusammensetzung nach stehen die Halbäther in der Mitte zwischen dem Dimetyhlharnsäureglykole und seinen Dialkyläthern. Auch in den Eigenschaften kommt das, wie im experimentellen Teil der Arbeit belegt ist, zum Ausdrucke. Und ferner darin, daß man die Volläther durch Lösen in zimmerwarmer, konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser zu den Halbäthern, und diese durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zum 3,7-Dimethylharnsäureglykole verseifen kann.

Die Aufklärung der Halbäther hat besondere Mühe gemacht, und wir haben gerade auf sie ein eingehendes Studium verwandt, weil wir bei der Untersuchung von anderen methylierten Harnsäuren unter ähnlichen Bedingungen aus den entsprechenden Glykolvolläthern Stoffe erhielten, die unseren Halbäthern in der analytischen Zusammensetzung vollkommen entsprachen, in ihrem Verhalten aber von ihnen verschieden waren. Vielfach ließen sich diese Stoffe in Isomere überführen, die nun unseren Halbäthern analog waren. Es erschien uns wichtig, diese Isomerieverhältnisse klar zu legen. Das gelang, doch soll hierüber erst später eingehend berichtet werden. Vorwegnehmend sei aber schon hier gesagt, daß die den Halbäthern isomeren, von ihnen aber verschiedenen Stoffe sich als *5-Alkoxypseudoharnsäuren* herausstellten. In der Reihe der 3,7-Dimethylharnsäure ließen sich solche 5-Alkoxypseudoharnsäuren aus den 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthern nicht herstellen, da dabei sofort Isomerisation zu den Halbäthern eintrat; wohl

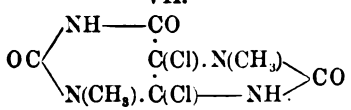
Digitized by Google

aber aus 1,7-Dimethylpseudoharnsäure, die ja mit 3,7-Dimethylpseudoharnsäure identisch ist.

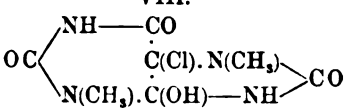
Im weiteren Verlaufe der Untersuchung wurden noch einige interessante, bisher völlig vereinzelt dastehende Stoffe gefunden. Zunächst wurde bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von 3,7-Dimethylharnsäure und Eisessig das mit einem Mol. Krystalleisessig sich ausscheidende *3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid* (VII) erhalten, das an den Stellen 4,9 leicht Chlorwasserstoff abspaltet und sich in seinen Umsetzungen deshalb der 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure sehr ähnlich verhält. Die Gewinnung eines solchen Dichlorids war recht erwünscht, weil Dichloride als Zwischenprodukte beim Entstehen der Chlorisoharnsäuren anzunehmen[1]) waren.

Wenn man aber Chlor auf ein Gemisch von 3,7-Dimethylharnsäure und Eisessig, der mit einem Mol. Wasser — auf die Harnsäure berechnet — versetzt ist, einwirken läßt, entsteht *3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure* (VIII), die viel schwerer löslich ist

VII.



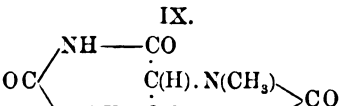
VIII.



und sich mit Wasser quantitativ zu 3,7-Dimethylharnsäureglykol, mit Alkohol quantitativ zum Halbäther umsetzt.

Einwirkung von Kaliumjodidlösung oder von Reduktionsmitteln führt dies Chlorhydrin in *3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure* (IX) über,

IX.



einen sehr interessanten Stoff, der als Muttersubstanz für das Glykol, den Halbäther und die eben genannte 3,7-Di-

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3556 (1910).

Digitized by Google

methyl-4-oxy-5-chlordihydroharnsäure aufgefaßt werden kann, wobei das in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom durch die entsprechenden Substituenten ersetzt zu denken ist. Diese Umsetzungen ließen sich in der Tat glatt durchführen. Erhitzen mit Salzsäure baute den Stoff zu 1-Methylhydantoin ab, so daß er jedenfalls bei den Reduktionen von 3,7-Dimethylharnsäureglykol und seinen Halbäthern als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

Bei unseren Untersuchungen wurde käufliches, in Stahlflaschen bezogenes Chlor verwandt. Zur Regelung der Entnahme bewährten sich bestens die Drosselventile der Aktien Gesellschaft für Kohlensäure-Industrie, Berlin NW. 6, Schiffbauerdamm 21, Preis 15,00 Mark. Sie ermöglichen mit größter Sicherheit den Austritt einzelner Gasblasen oder eines stürmischen Gasstromes, und seien auf Grund mehrjähriger Erfahrung bestens empfohlen.

Experimenteller Teil.

3,7-Dimethylharnsäure.

Der bisherige Weg zur Darstellung von 3,7-Dimethylharnsäure war der folgende: Theobromin wurde mit Brom in 8-Bromtheobromin[1]) verwandelt, und dies mit n-Kalilauge erhitzt[2]); das beim Ansäuern ausfallende Rohprodukt wurde mit Jodwasserstoffsäure gereinigt. Nachdem 8-Chlortheobromin[3]) leicht zugänglich geworden war, lag es nahe, dieses als Ausgangsmaterial zu verwenden. Der neue Weg erwies sich als bequem; auch war die Ausbeute etwas besser.

Theobromin wurde genau nach den Angaben von Biltz und Topp[4]) in Mengen von je 10 g in Gegenwart

---

[1]) E. Fischer, Diese Annalen 215, 305 (1882).
[2]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2482 (1895).
[3]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1526 (1911).
[4]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1527 (1911).

Digitized by Google

von Chloroform chloriert. Für gute Ausbeute erwies es sich wesentlich, sehr fein gepulvertes und durch Müllergase gesiebtes Theobromin zu verwenden und während der Chlorierung zu schütteln. Bei Verwendung von mehr als 10 g Theobromin in einer Portion sank die Ausbeute an Reinprodukt. Nach langsamer Krystallisation aus der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig betrug die Ausbeute 70—80 Proz. der berechneten; gestörte Krystallisation lieferte anscheinend minder reine Präparate. Nach Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte krystallisierte noch ein geringer Teil aus, der durch Ausziehen mit warmer verdünnter Salzsäure von etwa vorhandenem Theobromin zu befreien war. Zur Verarbeitung auf Dimethylharnsäure genügte das Rohprodukt.

Von diesem 8-Chlortheobromin wurden je 50 g mit 700 ccm n-Kalilauge (3 Mol.) 6 Stunden im siedenden Wasserbade am Steigrohre erhitzt. Dabei ging das Chlortheobromin langsam in Lösung. Beim Übersättigen der klaren, gelblichen Lösung mit Salzsäure fiel die gebildete Dimethylharnsäure als fast farbloses, krystallinisches Pulver aus. Wenn reines 8-Chlortheobromin genommen war, betrug die Ausbeute 80—90 Proz. der berechneten Ausbeute. Die rohe, chlorhaltige 3,7-Dimethylharnsäure konnte nach E. Fischers[1]) Vorschrift durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid gereinigt werden, wobei die Ausbeute auf 50—60 Proz. der berechneten sank. Billiger und weniger verlustreich gestaltete sich die Reinigung mit Eisessig. Das Rohprodukt wurde getrocknet und mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig aufgekocht, die Mischung heiß abgesaugt, und der Filterinhalt noch einmal in gleicher Weise behandelt. So wurde — auf Chlortheobromin berechnet — in etwa 70 Proz. Ausbeute reine 3,7-Dimethylharnsäure erhalten, die bei etwa 398—400° (nicht korr.) unter Zersetzung schmolz, schon vorher aber sich bräunlich zu färben begann.

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2483 (1895).

Digitized by Google

0,2289 g gaben 0,3599 CO_2 und 0,0817 H_2O.
0,1749 g „ 43,6 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$	Gef.
C	42,8	42,9
H	4,1	4,0
N	28,6	28,6

Ein besonders fein verteiltes und deshalb zu manchen Umsetzungen vorzugsweise geeignetes und außerdem von vornherein fast reines Präparat von 3,7-Dimethylharnsäure entstand, als die alkalische Lösung statt mit Salzsäure heiß mit siedendem Eisessig angesäuert wurde. Nach kurzem Kochen wurde abgesaugt, mit heißem Eisessig und dann mit kochendem Wasser gewaschen. Es war kaum nötig, solche Präparate der eben beschriebenen Reinigung durch Aufkochen mit Eisessig zu unterwerfen.

Auf diese Weise wurden aus je 100 g Theobromin rund 60 g reine 3,7-Dimethylharnsäure, d. h. etwas mehr als die Hälfte der berechneten Ausbeute erhalten.

3,7-Dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure.

In ein Gemisch von 10 g fein gepulverter, bei 120° getrockneter 3,7-Dimethylharnsäure und 50 ccm wasserfreiem Chloroform wurde in lebhaftem Strome Chlor geleitet. Die Mischung erwärmte sich, und Chlorwasserstoff entwich. Das Fortschreiten der Umsetzung konnte durch wiederholtes Betrachten von Proben unter dem Mikroskope verfolgt werden: die ursprünglich klaren Krystallfragmente wurden nach und nach trüb und verwitterten. Das Ende der Umsetzung erkennt man daran, daß eine auf Ton gestrichene Probe sich völlig in Alkohol löst. War das — nach etwa 10 Minuten — der Fall, so wurde abgesaugt, mit trocknem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und dann mit trocknem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem Filtrate konnte durch Verdünnen mit Äther auf das Drei- bis Vierfache noch ein geringer Rest gefällt werden. Ausbeute 10,9 g, ber. 11,7 g, d. h. 93 Proz. der berechneten Menge.

Wenn erheblich mehr Chloroform genommen wurde,

Digitized by Google

blieb die Dimethylchlorisoharnsäure in Lösung; z. B. als 1 g Dimethylharnsäure in 100 ccm chlorgesättigtes Chloroform eingetragen wurde. Dimethylchlorisoharnsäure löste sich in Chloroform weniger als 1,3,7-Trimethylchlorisoharnsäure.

Das wie eben beschrieben hergestellte Präparat war zu Umsetzungen brauchbar, zeigte bei der Analyse aber ein Plus von 3—4 Proz. Chlor. Offenbar war es durch etwas 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid verunreinigt. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und schwach befeuchtetem Kaliumhydroxyd ging der Chlorüberschuß nur zum Teil fort. Reine Dimethylchlorisoharnsäure wurde aber erhalten, als nach beendeter Chlorierung ein lebhafter Strom trockner Luft durch die Masse geleitet wurde, bis Entfärbung eingetreten war. Dann erst wurde abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff und wasserfreiem Äther gewaschen, das Produkt in einer Reibschale tüchtig mit wasserfreiem Äther verrieben und nochmals abgesaugt.

0,1537 g gaben 33,05 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.
0,1884 g „ 0,1149 AgCl.
0,3003 g „ 0,1850 AgCl.

	Ber. für $C_7H_7O_3N_4Cl$	Gef.	
N	24,3	24,1	
Cl	15,4	15,1	15,2

Zur Chlorbestimmung genügte es, eine abgewogene Substanzprobe in Wasser zu lösen, und die Lösung unter Zugabe von etwas Äther mit Silbernitrat zu fällen.

Im trocknen Raume hält sich 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure längere Zeit; an feuchter Luft zerfließt sie bald. Sie löst sich leicht in warmem Eisessig und Essigester; wenig in Chloroform; und kaum in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln. In Wasser und namentlich in Alkohol löst sie sich sehr leicht, aber unter Umsetzung. Sie umzukrystallisieren ist schwierig. In schlechter Ausbeute wurden aus warmem Eisessig oder Chloroform gut ausgebildete, durchsichtige, rechteckige Täfelchen erhalten, wenn möglichst schnell gearbeitet wurde. Schmelzp. etwa

Digitized by Google

168—169° (k. Th.) unter Zersetzung; aber schon bei längerem Erhitzen auf 140° veränderte sich der Stoff unter Chlorwasserstoffabgabe und Rotfärbung. Mit Wasser oder Alkohol konnten hieraus Krystalle erhalten werden, von deren Trennung und Aufklärung Abstand genommen wurde.

Kaliumjodidlösung gegenüber verhält sich 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure genau wie 1,3,7-Trimethylchlorisoharnsäure[1]): beim Übergießen mit starker Kaliumjodidlösung wird sofort Jod frei gemacht, indem der der Bildung des Stoffes aus Dimethylharnsäure entgegengesetzte Vorgang eintritt. Löst man aber die 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure in Wasser und versetzt die Lösung mit Kaliumjodid, so wird kein Jod frei, weil 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure mit Wasser in Dimethylharnsäureglykol und Chlorwasserstoff übergeht. Dies Verhalten beweist, daß das Halogen nicht am Stickstoff steht.[2])

3,7-Dimethylharnsäureglykol. 2 g 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure blieb 12 Stunden an der Luft stehen. Durch Umkrystallisieren der dabei entstandenen, schmierig zähen Masse aus wenig warmem Wasser wurde 1,4 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol[3]) erhalten, d. h. 70 Proz. der berechneten Menge. Gleichviel entstand, als 2 g Dimethylchlorisoharnsäure in wenig Wasser gelöst, und die Lösung im Exsiccator auskrystallisieren gelassen wurde. Bisher gelang es noch nicht, diese Umsetzung in größerem Maßstabe behufs präparativer Darstellung von 3,7-Dimethylharnsäureglykol glatt durchzuführen.

3,7-Dimethylharnsäureglykol aus 3,7-Dimethylharnsäure. Die eben beschriebene recht glatte Umsetzung von 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure zu 3,7-Dimethylharnsäureglykol machte wahrscheinlich, daß 3,7-Dimethylharnsäure mit Chlorwasser in 3,7-Dimethylharnsäureglykol direkt über-

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3556 (1910).

[2]) Vgl. H. Biltz u. O. Behrens, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1985 bis 1986 (1910).

[3]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. Ges. 44, 1524 (1911).

Digitized by Google

führbar sei. Der Versuch bestätigte diese Annahme und lehrte, daß diese Umsetzung sogar schon bei Zimmertemperatur eintritt.

In ein Gemisch von 2 g 3,7-Dimethylharnsäure und 10 ccm Wasser wurde Chlor geleitet, bis — in 2 bis 3 Minuten — alles gelöst war. Dabei wurde nur wenig Wärme frei. Beim Stehen im Vakuumexsiccator schied sich 0,9 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol in den charakteristischen, sechsseitigen, schuppigen Krystallblättchen ab. 80 Prozent der berechneten Ausbeute wurde erhalten, als die Chlorierung bei 90° durchgeführt, sonst aber ebenso verfahren wurde.

0,1450 g gaben 31,4 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5N_4$	Gef.
N	24,4	24,9

Reduktion von 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure. Durch Kochen ihrer Lösung in Eisessig mit Zinkstaub konnte 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure — analog zum Verhalten der Trimethylverbindung — leicht in 3,7-Dimethylharnsäure übergeführt werden. Im selben Sinne wirkte Jodwasserstoff.

3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure direkt aus Theobromin.

Nach Schluß des Hauptteiles dieser Arbeit wurde ein ganz neues Verfahren zur Herstellung von 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure gefunden, das sich durch leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials, Bequemlichkeit und gute Ausbeute auszeichnet. Da 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure, wie eben gezeigt wurde, in 3,7-Dimethylharnsäure, und wie im folgenden auseinandergesetzt ist, in 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther und die entsprechenden Halbäther übergeführt werden kann, sind solche Präparate das beste Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Stoffe.

In ein Gemisch von 50 g Theobromin und 300 ccm Eisessig wurde ohne Kühlung bei stetem Umschütteln Chlor in kräftigem Strome geleitet. Nach wenigen Minuten

Digitized by Google

begann Chlorwasserstoff zu entweichen, und nach einer Viertelstunde war fast alles gelöst. Dann wurde sofort filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates mit Eis und Anreiben der Gefäßwandung schieden sich reichlich kleine, glänzende, rechteckige Täfelchen aus, die nach Absaugen, Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Ausbeute etwa 55 g.

Zuweilen beginnt die Abscheidung der Kryställchen schon, ehe alles Theobromin in Lösung gegangen ist. Man erkennt dann deutlich die schwereren Chlorisoharnsäure-Kryställchen neben dem eine milchige Trübung verursachenden Theobromin. In diesem Falle wird so lange chloriert, bis kein Theobromin mehr zu erkennen ist. Da vor der Krystallabscheidung nicht filtriert werden kann, sind solche Präparate meist durch ein wenig Theobromin verunreinigt, genügen aber als Ausgangsmaterial vollauf.

Die auf diese Weise direkt aus Theobromin gewonnene 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure stand an Reinheit der nach der ersten Methode aus 3,7-Dimethylharnsäure gewonnenen etwas nach. Sie war stärker hygroskopisch und löste sich in den meisten Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur leicht auf, so in Aceton, Benzol, Essigester, Ligroin und etwas weniger in Eisessig und Äther.

Frische Präparate enthielten, wie die Analyse zeigte, ein Mol. Eisessig.

0,1339 g gaben 0,1803 CO_2 und 0,0520 H_2O.
0,1854 g „ 29,5 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.
0,1534 g „ 0,0842 AgCl.

Ber. für $C_7H_7O_3N_4Cl$, CH_3COOH		Gef.
C	37,2	36,7
H	3,8	4,3
N	19,3	18,3
Cl	12,2	13,6

Bei mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator ging der Krystalleisessig größtenteils fort, wie die Chlorbestimmungen der folgenden Analyse eines solchen Präparates zeigen. Auch in dieser Analyse stimmen die

Digitized by Google

Werte nur schlecht, wie bei einem sehr hygroskopischen und auch sonst zu Umsetzungen neigenden Stoffe verständlich ist.

0,2861 g gaben 0,3606 CO_2 und 0,1059 H_2O und 0,0453 Cl
0,2472 g „ 0,3094 CO_2 „ 0,0814 H_2O „ 0,0389 Cl.

	Ber. für $C_7H_7O_3N_4Cl$	Gef.	
C	36,4	34,4	34,1
H	3,1	4,1	3,7
Cl	15,4	15,8	15,7

Reduktion von 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure mit Stannochlorid zu 3,7-Dimethylharnsäure.

Im vorhergehenden ist beschrieben worden, daß 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure sich leicht und glatt zu 3,7-Dimethylharnsäure reduzieren läßt. Da sie auf dem eben beschriebenen Wege anderseits leicht aus Theobromin gewonnen wird, wurde die Reduktion solcher Präparate studiert, in der Hoffnung, eine noch bequemere Darstellungsmethode für 3,7-Dimethylharnsäure zu finden, als im Anfange dieser Arbeit beschrieben ist. Das gelang, indem Stannochlorid als Reduktionsmittel verwandt wurde.

50 g in der eben beschriebenen Weise hergestellte, also 1 Mol. Eisessig enthaltende 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure wurden langsam und unter Schütteln in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 66 g krystallisiertem Stannochlorid (ber. 39 g = 1 Mol.) in 100 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Temperatur wurde dauernd unterhalb 10° erhalten. Beim Versetzen der fast klaren, schwach gelblichgrünen Lösung mit 500 ccm Wasser begann Krystallabscheidung, die durch Kühlen und gelegentliches Umschütteln befördert wurde. Nach 2 Stunden wurde abgesaugt und mit Wasser sorgfältig gewaschen. Ausbeute 31 g, d. h. rund 90 Proz. der berechneten Menge.

3,7-Dimethylharnsäure aus Theobromin. Zur präparativen Darstellung von 3,7-Dimethylharnsäure aus Theobromin kann die Isolierung der 3,7-Dimethylchlorisoharn-

Digitized by Google

säure unterlassen werden. Man verfährt am besten in folgender Weise:

Vier Portionen von je 50 g Theobromin werden in je 300 g Eisessig in der beschriebenen Weise der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, bis alles gelöst ist. Durch die vereinigten Lösungen wird zunächst bei Zimmertemperatur ein kräftiger Strom getrockneter Luft gesaugt; nach etwa einer Stunde wird der Kolben mit Eiswasser gekühlt. Wenn die Temperatur auf etwa 5° gefallen ist, wird unter dauernder Kühlung und dauerndem Durchmischen mit Luft zu dem Krystallbrei aus einer Capillare eine Lösung von 270 g krystallisiertem Stannochlorid (ber. 250 g) in 300 ccm konzentrierter Salzsäure in sehr dünnem Strahle zufließen, bzw. schnell zutropfen gelassen. Schließlich wird die Masse in $1^1/_2$ Liter kaltes Wasser, das mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt ist, gegossen und nach zweistündigem Stehen im Eisschranke abgesaugt. Ausgewaschen wird sorgfältig mit viel Wasser und dann mit Alkohol und etwas Äther; schließlich wird im Trockenschranke bei 130° getrocknet. Ausbeute rund 140 g, d. h. 64 Proz. der berechneten Menge.

Zur Reinigung, besonders zur Entfernung einer geringen Menge Zinn genügt es, das Rohprodukt in Portionen von 100 g mit 2 Liter siedendem Wasser zu mischen und durch Zugabe von Ammoniaklösung zu lösen, die hellgelbliche Lösung zu filtrieren, und das siedende Filtrat mit Salzsäure anzusäuern. Diese Reinigung verursacht nur wenige Prozente Verlust, wenn man vor dem Absaugen einige Stunden kalt stehen läßt, und liefert ein reines Präparat in Gestalt glänzender, kleiner, flacher, nicht sehr deutlich ausgebildeter Rhomboeder.

Wir möchten diese Vorschrift zur Herstellung von 3,7-Dimethylharnsäure besonders empfehlen. Sie gibt noch bessere Ausbeute als die im Anfange der Arbeit beschriebene, ist wesentlich bequemer und führt viel schneller zum Ziele.

Digitized by Google

Äther des 3,7-Dimethylharnsäureglykols.

1,3,7-Trimethyl-5-chlorisoharnsäure setzt sich mit Alkoholen zunächst zu 1,3,7-Trimethyl-5-alkoxyisoharnsäuren um und nimmt erst bei längerem Stehen mit dem chlorwasserstoffhaltigen Alkohol ein zweites Mol. Alkohol auf, wobei 1,3,7-Trimethylharnsäureglykoläther entstehen. 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure verhält sich insofern abweichend, als auch bei niederer Temperatur und bei schnellem Arbeiten sofort die Glykoläther gebildet werden. Für die Gewinnung reiner Präparate ist es sehr wichtig, daß *niedere Temperatur* eingehalten wird, weil die Glykoläther sonst weitere Umsetzung erfahren.

Erst später gelang es auch, die 3,7-Dimethyl-5-alkoxyisoharnsäuren zu fassen, als durch Zusatz eines Neutralisationsmittels die aus 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure und Alkohol entstehende Chlorwasserstoffsäure sofort gebunden wurde.

3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther.

In 300 ccm entwässerten Äthylalkohol, der mit Eis und Kochsalz gekühlt war, wurden 50 g krystalleisessighaltige 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure unter Umschwenken in einigen Portionen eingetragen. Schon während des Lösens begann meist Abscheidung von Krystallen. Nachdem unter weiterer Kühlung die Krystallisation beendet war, wurde abgesaugt, mit stark gekühltem Alkohol gewaschen, zur Entfernung der letzten Anteile Chlorwasserstoff mit stark gekühltem Alkohol durchgeschüttelt und wieder abgesaugt. Durch Waschen mit Äther und Trocknen bei niederer Temperatur wurden rund 37 g eines fast reinen Präparates erhalten (ber. 45 g); völlig konnte durch Krystallisation aus Wasser gereinigt werden. Schmelzp. 220—221° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1473 g gaben 0,2497 CO_2 und 0,0902 H_2O.
0,1304 g „ 23,0 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5N_4$	Gef.
C	46,1	46,2
H	6,3	6,8
N	19,6	19,9

Digitized by Google

3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthyläther löste sich reichlich in warmem Alkohol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 12), Wasser, Eisessig, Methylalkohol; weniger in Chloroform; und kaum in Äther, Essigester usw.

Über die Krystallform des 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-glykol-diäthyläthers stellte Hr. S. Riedel im mineralogischen Institute der Universität Breslau folgendes fest.

Feines, weißes Krystallpulver. Die Kryställchen sind meist tafelig nach der Symmetrieebene *b* {010} im monosymmetrischen Systeme ausgebildet und werden von zwei Prismen *m* {110} und *q* {011} begrenzt. Die zugespitzte Ecke ist bisweilen von einer zur Symmetrieebene *b* senkrechten Fläche *r* abgestumpft. Zuweilen ist die Tafelfläche *b* ganz schmal ausgebildet, und zwar gestreckt nach der Vertikalachse *c* (Kante *bm*); die Krystalle haben dann „Sargdeckelgestalt". Die Kanten der Prismen *m* und *q* schneiden sich unter einem Winkel β = etwa 79°. Die Auslöschungsschiefe auf *b* bildet mit der Vertikalachse *c* einen Winkel von etwa 32° im stumpfen Winkel β.

Der Glykoldiäthyläther konnte weder durch Methylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung methyliert noch mit Silberammoniaksalzlösung in ein Silbersalz übergeführt werden. Der in Stellung 9 stehende Iminowasserstoff ist also unter dem Einflusse des benachbarten Alkoxyls nicht in gleichem Maße reaktionsfähig, wie wenn ihm — außer dem in Stellung 8 stehenden CO — noch ein Hydroxyl (so in dem 3,7-Dimethylharnsäureglykole) oder ein zweites CO benachbart steht. Näheres über diese Verhältnisse wird später mitgeteilt werden.

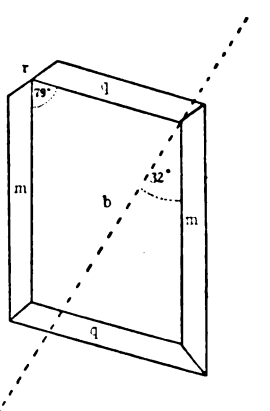


Fig. 1.

3,7-Dimethylharnsäureglykol-dimethyläther.

In genau gleicher Weise wurde aus 10 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure und 50 ccm Methylalkohol unter guter Kühlung der Dimethyläther in einer Aus-

Digitized by Google

beute von 7,5 g gewonnen. Bei schneller Krystallisation aus Wasser kamen spießige, bei langsamer Krystallabscheidung aber derbe, flächenreiche Kryställchen. Schmelzp. 216—217° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung. Sintern von etwa 195° ab.

0,1324 g gaben 0,2029 CO_2 und 0,0683 H_2O.
0,1225 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$	Gef.
C	41,8	41,8
H	5,5	5,8
N	21,7	21,9

Der Dimethyläther löste sich leicht in Alkohol, Methylalkohol (Löslichkeit etwa 7) und Eisessig; etwas weniger in Wasser; schwer in Essigester und Chloroform.

Eine krystallographische Charakterisierung des 3,7-Dimethylharnsäureglykol-dimethyläthers verdanken wir Hrn. S. Riedel, der sie auf unsere Bitte im hiesigen mineralogischen Universitätsinstitute ausführte.

Der Stoff besteht aus einem Pulver mikroskopisch kleiner Kryställchen, die dem monosymmetrischen Systeme angehören. Die Krystalle sind meist tafelig nach der Symmetrieebene $b\{010\}$ ausgebildet, neben der noch zwei Prismen $m\{110\}$ und $q\{011\}$, sowie eine Hemipyramide $o\{\bar{h}kl\}$ auftreten, so daß die Symmetrieebene bei vollständiger Flächenausbildung einen sechsseitigen Umriß zeigt. Bisweilen fehlt die Hemipyramide; dann hat die Symmetrieebene den Umriß eines Parallelogramms. An manchen Krystallen herrscht das Prisma $m\{110\}$ vor; diese Krystalle zeigen, durch die Fläche m gesehen, einen trapezartigen, keilförmig zugespitzten Umriß.

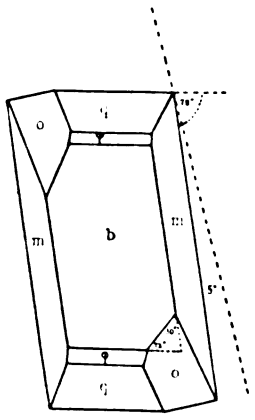


Fig. 2.

Die Kanten der Prismen $m\{110\}$ und $q\{011\}$ — durch $b\{010\}$ gesehen und auf das Fadenkreuz des Mikroskopes eingestellt — schneiden sich unter einem Winkel β = etwa 78°. Die Kante bo bildet mit den Kanten bm und bq Winkel von etwa 30° und 72°. Die Auslöschungsschiefe auf b bildet mit der Vertikalachse c (= Kate bm) einen Winkel von etwa 5° im spitzen Winkel β.

Digitized by Google

In der Zone $b\{010\}$ $q\{011\}$ tritt bisweilen noch ein steileres Prisma $\varphi\{0X1\}$ auf, das die Kanten bq gerade abstumpft.

Optische Achsen konnten bei der Kleinheit des Objektes nicht wahrgenommen werden.

Reduktion der 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther.

Reduktion mit Natriumamalgam oder mit wäßriger Jodwasserstoffsäure führte die Glykoläther in 3,7-Dimethylharnsäure über. Das spricht für ihre Zugehörigkeit zum Harnsäuretypus.

1. *Reduktion mit Natriumamalgam.* Ein Gemisch von 1 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-diäthyläther und 5 ccm Wasser wurde unter Schütteln nach und nach mit $2^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Unter Nachspülen mit 5 ccm Wasser wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich 0,3 g 3,7-Dimethylharnsäure ab, die nach Krystallisation aus Wasser sich in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit mit einem Vergleichspräparate reiner 3,7-Dimethylharnsäure als gleich erwies.

2. *Reduktion mit Jodwasserstoff.* 1 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-diäthyläther wurde mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) auf siedendem Wasserbade reduziert. Nach Entfärbung der Lösung mit wenig Phosphoniumjodid wurde mit Wasser auf das dreifache verdünnt, worauf die entstandene 3,7-Dimethylharnsäure sich beim Anreiben der Gefäßwandung ausschied. Ausbeute 0,5 g. Auch bei milderen Bedingungen führte die Reduktion mit Jodwasserstoff stets nur zur 3,7-Dimethylharnsäure, nicht aber — wie das bei Glykoläthern anderer methylierter Harnsäuren beobachtet wurde — zur entsprechenden Pseudoharnsäure.

Alkoxylderivate der 3,7-Dimethyl-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure.

3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure.

5 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure, die aus Theobromin in Eisessig hergestellt und durch mehrtägiges

Digitized by Google

Stehen im Vakuumexsiccator möglichst von ihrem Gehalte an Eisessig befreit war, löste sich in einem mit Eis gekühlten Gemische von 20 ccm wasserfreiem Äthylalkohol und 2 ccm Pyridin unter Umrühren leicht auf. Bei weiterem tüchtigen Verreiben und dauerndem Kühlen krystallisierte aus der schwach gelblichen Lösung das Umsetzungsprodukt aus. Es wurde mit etwas Alkohol und mit Äther gewaschen und aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert: regelmäßige, rechteckige Täfelchen. Ausbeute 3,2 g. Es schmolz bei 191° (k. Th.) unter Zersetzung zu einer klaren Schmelze.

Es empfiehlt sich nicht, größere Mengen als 5 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure auf einmal umzusetzen, da die Temperatur sonst zu hoch steigt, und dann 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther oder auch der im folgenden beschriebene 3,7-Dimethylharnsäureglykol-monoäthyläther entsteht.

0,1617 g gaben 0,2670 CO_2 und 0,0787 H_2O.
0,1725 g „ 35,2 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_4N_4$	Gef.
C	45,0	45,0
H	5,0	5,4
N	23,3	23,5

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, leicht in Alkohol, Wasser; etwas weniger in Essigester; und nicht in Aceton und Äther. In konz. Salzsäure löste er sich sehr leicht unter Aufnahme von einem Mol. Wasser, das sich an die Doppelbindung 4,9 anlagerte; so ging 0,5 g beim Mischen mit einigen Tropfen konz. Salzsäure in Lösung; die beim Anreiben der Lösung sich ausscheidende Krystallmasse vermehrte sich nach Zugabe von 5 ccm Wasser. Durch Filtrieren wurde 0,3 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther erhalten.

Ganz entsprechend verhält sich 3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure gegen Alkohol. Reiner Alkohol verändert sie auch bei Siedehitze nicht. Wird aber chlorwasserstoffhaltiger Alkohol genommen, so lagert sich 1 Mol.

Digitized by Google

Alkohol an. Der dabei gebildete 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther wurde aber nicht als solcher gefaßt, da er unter den Versuchsbedingungen, besonders der erhöhten Temperatur eine Umsetzung erleidet, die in der folgenden Arbeit eingehend beschrieben ist; auf Ätherzusatz scheidet sich aus der Lösung 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester-chlorhydrat, eventuell neben 3,7-Dimethylharnsäureglykol-halbäther, aus. Aus 5 g wurde von ersterem reichlich 0,4 g erhalten. Dabei ist es gleich, ob bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung geleitet oder, ob die Lösung gekocht wird.

3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure ist viel weniger beständig, bzw. viel reaktionsfähiger als die ihr sonst entsprechende 1,3,7-Trimethyl-5-äthoxyisoharnsäure.[1]) Dadurch erklärt sich, daß sie nicht in gleicher Weise wie diese aus dem Glykolvolläther durch Abspaltung eines Mols Alkohol erhalten werden kann. Zahlreiche zu diesem Zwecke angestellte Versuche führten nicht zum Ziele; so nicht Erhitzen im Vakuum, wobei der Glykoläther teilweise unverändert blieb, teilweise in amorphe Produkte überging; oder Erwärmen mit Eisessig, wobei nur langsam Umsetzung eintrat — nach halbstündigem Kochen von 1 g mit 10 g Eisessig konnte noch 0,8 g, nach dreistündigem Kochen noch 0,4 g unverändert zurückerhalten werden —; oder Einwirkung von konz. Schwefelsäure, die je nach der Temperatur zum Halbäther oder zum Glykole führte.

3,7-Dimethyl-5-methoxyisoharnsäure.

5 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure, die im Vakuumexsiccator möglichst von Eisessig befreit war, wurde in kleinen Portionen in ein Gemisch von 30 ccm Methylalkohol und 3 ccm Pyridin, das durch Eis und Kochsalz stark gekühlt war, langsam unter gutem Rühren eingetragen, so daß die Temperatur nicht über -5^{0} stieg.

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3553 (1910).

Digitized by Google

Durch Absaugen des Breis und Waschen mit wenig Alkohol und mit Äther wurde 3,2 g Ausbeute erhalten. Krystallisation aus Alkohol lieferte ein reines Produkt in Gestalt derber, meist zu Zwillingen verwachsener, flächenreicher Krystalle, deren Grundform ein Rhomboeder war. Schmelzp. 205—206° (k. Th.) ohne Zersetzung und ohne Färbung.

0,1528 g gaben 0,2381 CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1694 g „ 36,8 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4N_4$	Gef.
C	42,5	42,5
H	4,5	4,6
N	24,8	24,8

Halbäther des 3,7-Dimethylharnsäureglykols.

Den im vorstehenden beschriebenen 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthern schließen sich Stoffe an, deren erster von Hrn. Dr. E. Topp[1]) zuerst bei der Behandlung gewisser Chlorierungsprodukte des Theobromins mit Äthylalkohol und dann bei der Chlorierung eines Gemisches von Theobromin und Äthylalkohol erhalten worden war. Bald darauf fand Hr. Dr. K. Strufe, daß der gleiche Stoff in besserer Ausbeute entsteht, wenn Theobromin in Gegenwart eines Gemisches von Chloroform und Äthylalkohol chloriert wird. Die Analysen führten zur Bruttoformel $C_9H_{14}O_5N_4$. Auf Grund dieser Zusammensetzung wurde unter Berücksichtigung des Entstehens des Stoffes schon von Hrn. Dr. Strufe vermutet, daß ein Halbäther des Dimethylharnsäureglykols vorläge; doch fehlte für diese Anschauung jeder Beweis; zumal gelang es — was wir damals erstrebten — nicht, den Stoff zu einem Diäthyläther zu veräthern.

Eine weitere Stütze erfuhr die Halbätherformel, als wir den gleichen Stoff beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 3,7-Dimethylharnsäure und Äthylalkohol erhielten. Der Versuch war in der Erwartung angestellt

[1]) E. Topp, Dissertation Kiel 1911, S. 48.

Digitized by Google

worden, auf diese Weise den damals noch nicht bekannten 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther zu gewinnen. Das war, wie gesagt, nicht der Fall; vielmehr zeigte ein genauer Vergleich mit den Präparaten der Herren Dr. Topp und Dr. Strufe und ferner die Analyse, daß in allen Fällen derselbe Stoff entstanden war. Einen Fortschritt in seiner Erkenntnis gewährte der neue Darstellungsweg aus 3,7-Dimethylharnsäure insofern, als er das Vorhandensein eines CO·in Stellung 8 erwies.

Im Vergleiche zu den 3,7-Dimethylharnsäureglykolvolläthern sind unsere Halbäther hervorragend beständige Stoffe, die sich statt ihrer bei sehr verschiedenen Umsetzungen bilden und einem bei einer Untersuchung der 3,7-Dimethylharnsäure immer wieder in die Hände kommen. Die bei den schon erwähnten Bildungsweisen zu ihrem Entstehen erforderliche Menge Wasser entsteht aus Alkohol bei der Einwirkung von Chlor.

Den endgültigen Beweis für die Formel eines Glykolhalbäthers lieferte uns die Verseifung unserer Stoffe zum 3,7-Dimethylharnsäureglykol, die sie unter Berücksichtigung ihres Entstehens aus den Volläthern als ein Zwischenglied zwischen diesen und dem Glykole charakterisierte. Im Einklange damit stehen die Eigenschaften und namentlich das Verhalten bei der Reduktion, wobei ebenso wie aus dem 3,7-Dimethylharnsäureglykole das bekannte 1-Methylhydantoin erhalten wurde.

Daß schließlich das in Stellung 5 stehende Hydroxyl bei den Halbäthern das Alkyl trägt, ergab sich aus Umsetzungen, die im letzten Teile der Arbeit mitgeteilt sind; mehr noch aus den später zu beschreibenden Beziehungen der Halbäther zu den 1,7-Dimethyl-5-alkoxypseudoharnsäuren.

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure
(3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther).

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäure. Beim Einleiten eines starken Stromes Chlor in ein Gemisch von 5 g

Digitized by Google

3,7-Dimethylharnsäure und 50 ccm wasserfreiem Alkohol entstand unter Temperatursteigerung auf 60—70° eine Lösung. Beim Abkühlen krystallisierten dünne, glänzende, sechs- bis achtseitige Blättchen, deren Menge durch Aufarbeiten der Mutterlauge noch vermehrt wurde. Ausbeute 2,5 g. Schmelzp. 228—229° (k. Th.); Sintern von 215° ab. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1729 g gaben 0,2677 CO_2 und 0,0872 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$	Gef.
C	41,8	42,2
H	5,5	5,6

In der Mutterlauge befand sich 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoyl-carbaminsäureäthylester-chlorhydrat, worüber in der folgenden Arbeit berichtet ist. Der eine dieser beiden Stoffe kann somit als Nebenprodukt bei der Darstellung des anderen gewonnen werden.

Darstellung aus Theobromin. In ein Gemisch von 5 g Theobromin, 70 ccm Chloroform und 20 ccm entwässertem Alkohol wurde unter Schütteln und Kühlen mit Wasser lebhaft Chlor eingeleitet, bis das Theobromin gelöst war. Dann wurde die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und die hinterbleibende, mit Schmieren durchsetzte Krystallmasse aus siedendem Alkohol krystallisiert. Ausbeute 3,2 g, d. h. fast 50 Proz. der berechneten Menge. In der Mutterlauge blieb das eben bei der Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäure erwähnte Nebenprodukt.

0,1406 g gaben 0,2156 CO_2 und 0,0708 H_2O.
0,1329 g „ 25,0 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$	Gef.
C	41,8	41,8
H	5,5	5,6
N	21,7	21,7

Bei dieser Darstellung konnte Chloroform fortgelassen werden. In ein Gemisch von 5 g Theobromin und 30 ccm Alkohol wurde Chlor bis zur Lösung unter

Digitized by Google

Kühlung mit Eis geleitet. Nach Einengen der Lösung auf dem Wasserbade kamen beim Abkühlen 2 g Kryställchen, die gegen 215° zu sintern begannen und bei 228 bis 229° (k. Th.) schmolzen.

0,1884 g gaben 0,2891 CO_2 und 0,0998 H_2O.
0,1196 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 14° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$	Gef.
C	41,8	41,8
H	5,5	5,9
N	21,7	22,2

Die Ausbeute war auf keine Weise zu verbessern; auch hier entstand das mehrfach erwähnte Nebenprodukt.

Darstellung aus 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure. Wenn man bei der oben beschriebenen Darstellung des 3,7-Dimethylharnsäureglykol-volläthers aus 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure weniger gut kühlt und erst nach 12 bis 24 Stunden abfiltriert, erhält man statt des Glykolvolläthers den Halbäther in einer Ausbeute von 80—85 Proz. der berechneten Ausbeute.

Schneller kommt man zum Ziele, wenn man 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure in der etwa zehnfachen Gewichtsmenge Äthylalkohol unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure unter Erhitzen bis zum Aufkochen löst. Beim Abkühlen krystallisiert der Halbäther zu rund 90 Proz. der angewandten Menge aus. Sintern von 215° ab; Schmelzp. 228—229° (k. Th.). *Dies Verfahren eignet sich zur Darstellung des Stoffes bestens;* nur ist es empfehlenswert, nicht größere Mengen als 5—10 g in *einer* Portion zu verarbeiten, weil sonst zu lange erhitzt werden muß, wodurch Spaltungen begünstigt werden.

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäureglykol-diäthyläther. Aus einer bei Zimmertemperatur bereiteten Lösung des eben genannten Volläthers in möglichst wenig konz. Salzsäure scheidet sich bei weiterem Anreiben der Halbäther ab, namentlich wenn mit Wasser auf das Zwei- bis Dreifache verdünnt wird. Statt Salzsäure kann auch

Digitized by Google

konz. Schwefelsäure verwandt werden; in beiden Fällen ist die Ausbeute fast quantitativ.

Der 3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther löste sich leicht in Eisessig; weniger in Alkohol, Wasser (Löslichkeit bei 100° etwa 2), Aceton, Chloroform; und kaum in Essigester, Benzol, Äther. Krystallisation aus Alkohol lieferte sechsseitige, meist dünne Täfelchen, deren Kanten vielfach nicht gleich lang waren. Bei langsamer Krystallabscheidung kamen kurze, flächenreiche Krystalle.

Er erwies sich als ein besonders beständiger Stoff. So veränderte er sich nicht bei sechsstündigem Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade, konnte vielmehr aus dieser Lösung mit Äther unverändert wieder ausgefällt werden; ebensowenig änderte er sich, als in seine siedende Eisessiglösung Chlorwasserstoff geleitet wurde. Auch konnte seine wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft oder im Rohre 3 Stunden auf 170° erhitzt werden. Selbst Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure griff ihn nicht an — ebensowenig wie 3,7-Dimethylharnsäureglykol. Durch zimmerwarme, konzentrierte Schwefelsäure konnte er gelöst und mit Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt werden. Mit wäßriger oder alkoholischer Ammoniaklösung konnte er auf dem Wasserbade abgeraucht werden. In kochender 2 n-Natronlauge löste er sich und wurde mit Salzsäure unverändert wieder gefällt. Auch griff ihn kurzes Kochen mit Bariumhydroxydlösung oder mit konzentrierter Salzsäure nur wenig an. Dagegen veränderte er sich bei längerem Kochen mit alkoholischer oder wäßriger Salzsäure oder auch bei zehnstündigem Kochen seiner wäßrigen Lösung: aus den Abdampfungsrückständen war aber nichts Festes zu gewinnen.

Alles in allem erinnert die Beständigkeit des Halbäthers, auch sein gleich zu beschreibendes Verhalten gegen Reduktionsmittel an das 3,7-Dimethylharnsäureglykol, dem er ja auch seiner Konstitution zufolge nahe steht. Ein

Digitized by Google

wesentlicher Unterschied ist nur, daß er nicht wie dieses in ein Isomeres aufgespalten werden kann.[1])

Reduktion. Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure[2]) (Dichte 1,96) lieferte *1-Methylhydantoin.* Aus 1 g wurde 0,3 g erhalten; ber. 0,45 g. Schmelzp. 159 bis 160°; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem 1-Methylhydantoin.

Durch Natriumamalgam wurde der Halbäther weder in wäßriger noch in Eisessiglösung angegriffen; ebensowenig wurde er durch Erhitzen mit einer salzsaueren Lösung von Stannochlorid verändert.

Oxydation. 0,5 g Äthylhalbäther wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Der sirupöse Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen; beim Stehen der Lösung im Vakuumexsiccator kam 0,1 g Krystalle (ber. 0,25 g) vom Schmelzp. 153 bis 154° (k. Th.), die sich durch ihre Eigenschaften und den Mischschmelzpunkt als *Methylparabansäure* erwiesen. Oxydation mit Chromsäure gab ebenfalls Methylparabansäure.

Bei der beschriebenen Reduktion und Oxydation wird zweifellos der Glyoxalonring des Harnsäureglykolsystems im Endprodukte gefaßt. Eine Begründung ist im weiteren Verlaufe der Arbeit gegeben.

Verseifung der Äthergruppe. Die Zusammengehörigkeit unseres Halbäthers und des 3,7-Dimethylharnsäureglykols hätte durch Verätherung mit Alkohol und Chlorwasserstoff zum Glykoldialkyläther nachgewiesen werden können. Das gelang nicht; der Halbäther wurde vielmehr unverändert zurückerhalten.

Dagegen gelang es, den Halbäther zum 3,7-Dimethylharnsäureglykole zu verseifen, wodurch seine Zugehörigkeit zu diesem erwiesen und, seine von uns aufgestellte Formel experimentell belegt wurde.

---

[1]) H. Clemm, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1451 (1898). H. Biltz u. E Topp, ebenda **44**, 1529 (1911).

[2]) Über die Methode vergleiche: H. Biltz u. M. Heyn, Ber. d d. chem. Ges. **45**, 1667 (1912).

Digitized by Google

Sechs Probiergläser mit je 1 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther und 3 ccm konz. Schwefelsäure wurden 10—15 Minuten im Wasserbade auf 80—90° unter gelegentlichem Umschütteln erhitzt. Die klaren dickölligen, schwach gelblichgrünen Lösungen wurden mit Eis gekühlt und je mit 10 ccm Eiswasser versetzt, wodurch die Temperatur wieder auf 80—90° gesteigert wurde, und ein wenig Kohlendioxyd entwich. Beim Kühlen mit Eis und Anreiben der Gefäßwandung erfolgte Krystallabscheidung; nach einer halben Stunde wurde abgesaugt. Ausbeute 4,1 g mikroskopisch kleine Blättchen von meist sechsseitigem Umrisse, häufig mit gerundeten Kanten. Schmelzp. 201—202° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbrotfärbung. Zum Vergleiche wurde etwas 3,7-Dimethylharnsäureglykol in gleicher Weise aus schwefelsaurer Lösung umkrystallisiert; beide Präparate erwiesen sich äußerlich, in der Löslichkeit und im Zersetzungspunkte als gleich. Wie die Analyse aber zeigte, enthielt das durch Verseifung gewonnene Präparat noch etwas Halbäther. Es war möglich, diesen durch Wiederholung der Operation zu entfernen, doch waren dabei größere Verluste nicht zu vermeiden. Besser erwies sich folgender Weg. 3 g des Rohprodukts wurden mit 20 ccm alkoholischer Ammoniaklösung einige Minuten gekocht. Dabei schied sich das Monoammoniumsalz des 3,7-Dimethylharnsäureglykols mit einem Mol. Krystallalkohol[1]) ab; es wurde sofort nach dem Abkühlen abgesaugt, während der Halbäther unter dieser Bedingung in Lösung blieb und sich erst bei stärkerem Abkühlen des Filtrates langsam abschied. Das erhaltene Ammoniumsalz zeigte die beschriebene Krystallform. Es wurde in 10 ccm Wasser gelöst; nach Ansäuern der Lösung mit Salzsäure krystallisierte 3,7-Dimethylharnsäureglykol in den bekannten, schuppigen, ungleichmäßigen Blättchen mit sechsseitigem Umrisse aus. Schmelzp. 203° (k. Th.)

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1675 (1912).

Digitized by Google

unter Zersetzung und Hellbräunlichfärbung. Ausbeute 2,3 g. Die Analyse zeigte Reinheit des Präparates.

0,1754 g gaben 0,2338 CO_2 und 0,0743 H_2O.
0,1607 g „ 33,6 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5N_4$	Gef.
C	36,5	36,4
H	4,4	4,7
N	24,4	24,4

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Lösung von 1 g in 10 ccm siedendem Wasser stark bis zur beginnenden Bläschenbildung auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten krystallisierte aus der dicksirupösen Lösung 0,5 g 1-Methyl-5-oxyhydantoyl-9-methylharnstoff.[1])

Es gelang auf keine Weise eine entsprechende Isomerisation mit dem Halbäther durchzuführen, was uns längere Zeit zu Zweifeln an unserer Formulierung veranlaßte.

Acetylverbindung des 3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäthers.

Eine Monoacetylverbindung des eben beschriebenen Äthylhalbäthers ließ sich leicht erhalten, als 1 g mit 15 ccm Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht wurde. Aus der schließlich stark eingeengten Lösung krystallisierten lange, sechsseitige Tafeln, die sich aus wasserfreiem Essigester gut umkrystallisieren ließen. Ausbeute 1,0 g; ber. 1,2 g. Schmelzp. 165° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1367 g gaben 0,2201 CO_2 und 0,0684 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_6N_4$	Gef.
C	44,0	43,9
H	5,4	5,6

Der Stoff löste sich leicht in Eisessig, Aceton; etwas weniger in Essigester, Alkohol, Chloroform, Benzol; sehr wenig in Äther. Durch Kochen mit Wasser wurde er quantitativ verseift.

[1]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1529 (1911).

Digitized by Google

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-methoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykol-methylhalbäther).

Der Methylhalbäther entsprach in Darstellung, Umsetzungen und Eigenschaften weitgehend dem eben beschriebenen Äthylhalbäther.

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäure. Durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 1 g 3,7-Dimethylharnsäure und 10 ccm Methylalkohol bis zur Lösung und Auskrystallisierenlassen wurde 0,7 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-methylhalbäther erhalten. Sintern von 230° ab; Schmelzp. 247—248° (k. Th.).

Darstellung aus Theobromin. Durch Chlorieren eines Gemisches von 10 g Theobromin, 100 ccm Chloroform und 25 ccm Methylalkohol und Aufarbeiten in der beim Äthylhalbäther angeführten Weise wurde 7,0 g Methylhalbäther erhalten; ber. 13,6 g. Bemerkt sei, daß bei der Chlorierung das Gemisch zunächst so dick wird, daß die Gasblasen nur schwer durchgehen können; dann wird es langsam dünnflüssig; und schließlich entsteht eine klare Lösung. Die Lösung wird bei Unterdruck auf dem Wasserbade völlig eingedampft, und der krystalldurchsetzte Rückstand aus Wasser krystallisiert. In der Mutterlauge bleibt 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoyl-carbaminsäuremethylester-chlorhydrat, dessen Menge, wie in der folgenden Arbeit gezeigt ist, auf Kosten der Ausbeute an Methylhalbäther wächst, wenn größere Mengen Theobromin in einer Portion verarbeitet werden.

0,1484 g gaben 0,2128 CO_2 und 0,0692 H_2O.
0,1392 g „ 27,5 ccm Stickgas bei 19° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}O_5N_4$	Gef.
C	39,3	39,1
H	5,0	5,2
N	23,0	23,0

Die Löslichkeitsverhältnisse des Stoffes gleichen denen des Äthylhalbäthers. Aus Methylalkohol kamen schön ausgebildete, derbe Rhomboeder, die bei 247—248° (k. Th.) schmolzen, nachdem von 230° ab Sintern eingesetzt hatte.

Digitized by Google

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäureglykol-dimethyläther. 5 g Glykoldimethyläther wurden in ein kochendes Gemisch von 20 ccm Methylalkohol, 20 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Beim Abkühlen der Lösung krystallisierte 3,3 g Methylhalbäther aus. Er schmolz nach Krystallisation aus Wasser bei 248° (k. Th.).

0,1467 g gaben 0,2121 CO_2 und 0,0701 H_2O.
0,1304 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}O_5N_4$	Gef.
C	39,3	39,4
H	5,0	5,3
N	23,0	23,1

Durch rauchende Jodwasserstoffsäure ließ sich der Methylhalbäther ebensoleicht wie der Äthylhalbäther zu 1-Methylhydantoin reduzieren.

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-n-propoxy-4,5-dihydroharnsäure (3,7-Dimethylharnsäureglykol-n-propylhalbäther).

5 g 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure wurde in 20 ccm n-Propylalkohol unter Aufkochen gelöst. Beim Erkalten und Anreiben der Gefäßwandung krystallisierte langsam der Propylhalbäther aus. Nach 2—3 Stunden wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3,2 g. Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmelzp. 203—204° (k. Th.) unter geringer Zersetzung.

0,1743 g gaben 0,2816 CO_2 und 0,0963 H_2O.
0,1891 g „ 34,8 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_4$	Gef.
C	44,1	44,1
H	5,9	6,2
N	20,6	20,8

Die Löslichkeitsverhältnisse waren etwa die gleichen wie bei dem Äthylhalbäther.

Es gelang nicht, 3,7-Dimethylharnsäureglykol-dipropyläther oder 3,7-Dimethyl-5-propoxyisoharnsäure zu erhalten. Bei entsprechenden Versuchen entstanden nur Schmieren,

Digitized by Google

aus denen nichts Festes zu gewinnen war. Mit Phenol konnte 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure nicht in Reaktion gebracht werden. Mit Thiophenolen und Merkaptanen wurden vor der Hand keine Versuche gemacht.

3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid.

Glyoxalone vermögen an der Doppelbindung in Stellung 4,5 2 At. Brom oder Chlor anzulagern.[1]) In der Purinreihe ist ein gleiches Verhalten bislang noch nicht beobachtet worden. Gelegentlich fand nun Herr Myron Heyn, daß 3,7-Dimethylharnsäure unter der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Eisessig in einen Stoff übergeht, der der 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure ähnlich ist, sich von ihr aber durch ein Mehr von einem Mol. Chlorwasserstoff und einem Mol. Eisessig unterscheidet. Wir haben den Stoff näher untersucht und als 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid erkannt, das ein Mol. Krystalleisessig festhält. Schon bei der im Anfange dieser Arbeit beschriebenen Darstellungsweise der 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure war die Neigung zur Bildung höher chlorierter Derivate zutage getreten.

In ein Gemisch von 20 g 3,7-Dimethylharnsäure und 80 ccm Eisessig wurde unter Kühlung mit Eiswasser Chlor in kräftigem Strome geleitet. Dabei wurde dauernd geschüttelt. Nach 10 bis 15 Minuten war fast alles gelöst. Es wurde durch ein Faltenfilter filtriert, und das Filtrat durch weiteres Kühlen mit Eiswasser und Anreiben der Gefäßwandung zur Krystallisation gebracht. Nach etwa einer Stunde wurde abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 18 g flache Nadeln oder beiderseits dachförmig endigende, langgestreckte Blättchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sah man gegen 150° ein Zusammensintern unter schwacher Rotfärbung; bei weiterem Erhitzen ging die Farbe in Braun über, und oberhalb 300° fand

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1756 (1908); diese Annalen 368, 185, 193, 208, 262 (1909).

Digitized by Google

Verkohlung statt. Der Stoff enthielt 1 Mol. Krystalleisessig.

0,2256 g gaben 0,2771 CO_2 und 0,0650 H_2O und 0,0474 Cl.
0,3404 g „ 0,2918 AgCl.
0,1210 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_7H_8O_3N_4Cl_2 + CH_3COOH$		Gef.	
C	33,1	33,5	
H	3,7	3,2	
N	17,2	17,3	
Cl	21,7	21,0	21,2

In Eisessig löste sich der Stoff sehr wenig; wurde mit Eisessig erwärmt, so trat Lösung ein — aber unter Zersetzung. Es gelang nicht diese Zersetzung zu vermeiden durch Verwendung von Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war.

Das 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-dichlorid ähnelte weitgehend der 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure. Lösungsmitteln gegenüber verhielt es sich wie diese. An der Luft zerfloß es schnell unter Wasseraufnahme; langsamer, wenn das Präparat vorher längere Zeit im Vakuumexsiccator gestanden hatte. Wurde es mit wasserfreiem Äther geschüttelt, so verlor es langsam einen Teil des Krystalleisessigs; doch war es nicht möglich, diesen ganz zu entfernen. Auch in seinen Umsetzungen verhielt es sich ganz wie 3,7-Dimethylchlorisoharnsäure; so Kaliumjodid gegenüber. Mit wenig Wasser löste es sich, und aus der Lösung krystallisierte die Hälfte der angewandten Menge an 3,7-Dimethylharnsäureglykol. Mit gekühltem Äthylalkohol gab es 3,7-Dimethylharnsäureglykol-diäthyläther (aus 1 g : 0,7 g); mit gekühltem Äthylalkohol, dem etwas Pyridin zugesetzt war, gab es 3,7-Dimethyl-5-äthoxyisoharnsäure (aus 2 g und 8 g Alkohol : 1,2 g), wobei das Pyridin jedenfalls zuerst 1 Mol. Chlorwasserstoff abspaltete, so daß als Zwischenprodukt 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure gebildet wurde, die sich dann in bekannter Weise mit Alkohol umsetzte; Aufkochen von 1 g Dichlorid mit Äthylalkohol führte zu 0,4 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-

Digitized by Google

äthylhalbäther; Reduktion mit salzsaurer Stannochloridlösung lieferte schließlich 3,7-Dimethylharnsäure (aus 2 g: 1,1 g).

3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure.

Ganz anders als in Gegenwart von Eisessig reagieren 3,7-Dimethylharnsäure und Chlor, wenn *Eisessig, der mit 1 Mol. Wasser versetzt ist*, genommen wird. Der neue Stoff könnte seiner Bruttozusammensetzung nach aus einem Mol. 3,7-Dimethyl-5-chlorisoharnsäure, einem Mol. Wasser und einem Mol. Eisessig bestehen. Sein Verhalten spricht dafür, daß das Mol. Wasser fest gebunden ist, daß anderseits aber nicht eine 3,7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure mit einem Mol. Krystalleisessig vorliegt — letzteres um so weniger, als die damit identische 1,7-Dimethyl-5-chlorpseudoharnsäure auf anderem Wege von uns hergestellt und von unserem Stoffe als verschieden erkannt wurde. Wir fassen unser Produkt demgemäß als *3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure* auf und glauben diese Formulierung durch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen genügend stützen zu können. Bemerkt sei, daß uns bisher ein zweiter Stoff dieses Typus noch nicht begegnet ist.

In ein Gemisch von 20 g 3,7-Dimethylharnsäure, 80 ccm Eisessig und 2 g Wasser (für ein Mol. berechnet sich 1,8 g) wurde bei ständigem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser Chlor in lebhaftem Strome geleitet. Nach 10 bis 15 Minuten war fast alles gelöst. Es wurde durch ein Faltenfilter filtriert, das Filtrat mit Eiswasser gekühlt und durch Anreiben der Gefäßwandung zur Krystallabscheidung gebracht. Nach 1 bis 2 Stunden wurde die Krystallmasse abgesaugt, mit etwas Eisessig, dann reichlich mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 16 g. Derbe, glänzende, vierseitige Prismen, die beiderseits in parallel gestellten Dächern endigen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen begann der Stoff schon unterhalb 100° zu sintern, wurde dann unter Fort-

Digitized by Google

gehen von Eisessig wieder fest und schmolz scharf bei 180° (k. Th.) unter Bläschenbildung, aber ohne Färbung. Letzteres spricht gegen die Auffassung des Stoffes als eines Derivates einer Pseudoharnsäure, die sämtlich unter starker Rötung schmelzen. Zu demselben Schlusse führte die Beobachtung, daß der Stoff keine Murexidreaktion gibt, was alle wahren Pseudoharnsäuren tun.

Der Stoff enthielt ein Mol. Krystalleisessig, der sich auch durch längeres Stehenlassen mit Äther oder durch Erhitzen im Vakuum nicht glatt abspalten ließ.

0,1872 g gaben 0,2376 CO_2 und 0,0759 H_2O und 0,0212 Cl.
0,1854 g „ 29,5 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_7H_8O_4N_4Cl + CH_3COOH$		Gef.
C	35,0	34,6
H	4,2	4,5
N	18,2	18,3
Cl	11,5	11,3

In zimmerwarmem Wasser, Alkohol und Eisessig löst sich der Stoff nur wenig, reichlich bei erhöhter Temperatur; in Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol, Äther löst er sich kaum. Er ist nicht hygroskopisch und verändert sich auch bei längerem Stehen an der Luft nicht, unterscheidet sich also dadurch von den Chlorisoharnsäuren, die sämtlich an der Luft zerfließen.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Jodkalium und Reduktionsmittel, das ihn als ein Mittelprodukt zwischen einem Harnsäureglykole und einem in Stellung 5 chlorierten Harnsäurederivate erweist.

Mit *Wasser* setzt er sich, ohne in Lösung zu gehen, bei einigem Stehen um und liefert quantitativ 3,7-Dimethylharnsäureglykol. Aus 1 g wurde 0,7 g erhalten; ber. 0,74 g.

Mit *Äthylalkohol* wurde in gleicher Weise und, ohne daß Lösung eingetreten wäre, 3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther quantitativ erhalten; und zwar aus 1 g: 0,8 g (ber. 0,83 g).

Mit konz. wäßriger *Kaliumjodidlösung* erfolgte glatte Umsetzung, wobei Lösung und reichliche Abscheidung von

Digitized by Google

Jod eintrat. Aus der Lösung krystallisierte nichts aus. Ebenso löste wäßrige *Jodwasserstofflösung* oder eine Lösung von *Stannochlorid* in Salzsäure. In allen diesen Fällen entstand die im folgenden Abschnitte beschriebene 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure.

3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure.

Bei den eben beschriebenen Reduktionen entsteht ein Stoff, der präparativ auf folgende Weise zu gewinnen war.

15 g 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure wurden mit 75 g einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig geschüttelt, wobei sich in kurzer Zeit alles unter gelinder Wärmeabgabe und reichlicher Abscheidung von Jod löste. Die Lösung wurde in flacher Krystallisierschale im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und schwach angefeuchtetem Kaliumhydroxyd eingedunstet. Der tiefbraune, ölige Rückstand wurde mit 30 ccm Alkohol verrieben, wobei Krystallabscheidung einsetzte; schließlich gestand die Masse zu einem Krystallbrei. Durch Absaugen und Waschen mit viel Alkohol und Äther wurde etwa 9,5 g Rohprodukt (ber. 10,5 g) erhalten, das fast farblos war und durch Krystallisation aus Wasser leicht völlig gereinigt werden konnte. Derbe Rhomboeder. Schmelzp. 220° (k. Th.), wobei die Masse lebhaft aufschäumte und dann zu einer klaren Schmelze niederging.

0,1987 g gaben 0,2864 CO_2 und 0,0865 H_2O.
0,1633 g „ 37,1 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4N_4$	Gef.
C	39,2	39,3
H	4,7	4,9
N	26,2	26,0

Der Stoff löste sich reichlich in heißem Wasser und Eisessig; etwas weniger in Alkohol; kaum in Essigester und Chloroform; und nicht in Äther. Natronlauge nahm ihn reichlich auf; aus dieser Lösung schied er sich beim Ansäuern und Anreiben der Gefäßwandung unverändert wieder ab. Auch in konzentrierter Schwefelsäure löste

Digitized by Google

er sich schon bei Zimmertemperatur und fiel nach Verdünnen mit Wasser wieder aus. Eindampfen seiner wäßrigen Lösung veränderte ihn nicht. Es liegt also ein Stoff von merklicher Beständigkeit vor.

Wir versuchten, ihn durch Wasserabspaltung in 3,7-Dimethylharnsäure überzuführen. Das gelang aber nicht: weder durch Kochen seiner Lösung in viel starker Salzsäure, noch durch Verschmelzen und Abrauchen mit wasserfreier Oxalsäure oder durch Erhitzen für sich. Diese Beständigkeit führt zu der Annahme, daß Hydroxyl in Stellung 4 und Wasserstoff in Stellung 5 auf verschiedenen Seiten der Ringebene stehen.

Die Konstitution des Stoffes ergibt sich aus den folgenden Umsetzungen. Als in ein Gemisch von 1 g und 5 ccm Eisessig Chlor geleitet wurde, schied sich 0,7 g *3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-4,5-dihydroharnsäure* aus. Als in ein Gemisch von 1 g und 10 ccm Äthylalkohol Chlor geleitet wurde, trat unter Wärmeabgabe Lösung ein; beim Erkalten schied sich 1 g *3,7-Dimethyl-4-oxy-5-äthoxy-4,5-dihydroharnsäure* vom Schmelzp. 218° (k. Th.) aus. Als in ein Gemisch von 1 g und einigen Kubikzentimetern Wasser Chlor geleitet wurde, trat Lösung und dann Krystallabscheidung ein; es wurde 0,6 g *3,7-Dimethylharnsäureglykol* erhalten.

Der umgekehrte Versuch, nämlich 3,7-Dimethylharnsäureglykol zu 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure zu reduzieren führte nicht zum Ziele. Da, wie im folgenden gezeigt ist, diese letztere durch wäßrige Jodwasserstoffsäure gespalten wird, wurde eine Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig verwandt. Eine solche griff aber 3,7-Dimethylharnsäureglykol selbst bei Siedehitze nur zum geringen Teile an und lieferte nicht die Monohydroxylverbindung.

Ammoniumsalz. Schon oben war die sauere Natur des Stoffes erwähnt. Zum weiteren Belege wurde ein Ammoniumsalz hergestellt. 0,5 g 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure wurde unter Aufkochen mit 2 ccm

Digitized by Google

konz., wäßriger Ammoniaklösung in Lösung gebracht. Beim Abkühlen mit Eiswasser und Mischen mit 2 ccm Alkohol krystallisierten, namentlich beim Anreiben der Gefäßwandung, in einer halben Stunde 0,3 g sehr feine, haarförmige Nädelchen aus. Schmelzp. 174 bis 175° (k. Th.) unter Aufschäumen. In Wasser löste sich das Salz auch bei Zimmertemperatur sehr leicht; sehr wenig löste es sich in Alkohol. Seine wäßrige Lösung reagierte alkalisch und gestattete infolge weitgehender Hydrolyse eine titrimetrische Bestimmung des Ammoniaks.

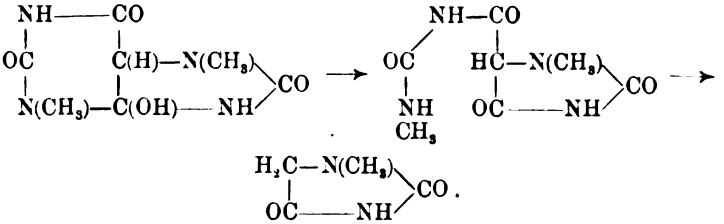
0,1100 g gaben 0,0083 NH_3.

	Ber. für $C_7H_9O_4N_4 \cdot NH_4$	Gef.
NH_3	7,4	7,5

Beziehungen, die in anderem Zusammenhange beschrieben werden sollen, zeigten, daß die saure Natur der 3,7-Dimethyl-4-oxydihydroharnsäure auf Reaktionsfähigkeit des in Stellung 9 stehenden Wasserstoffatomes beruht.

Spaltung mit Salzsäure zu 1-Methylhydantoin. Eine Lösung von 1 g 3,7-Dimethyl-4-oxy-4,5-dihydroharnsäure in 10 ccm kochender Salzsäure wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Verreiben des dicken Sirups mit 3 ccm Alkohol krystallisierte 0,4 g 1-Methylhydantoin (ber. 0,53 g). Schmelzp. 159—160° (k. Th.). Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem 1-Methylhydantoin.

Diese Spaltung ist recht interessant. Sie erfolgt vermutlich nach folgendem Schema:



Es findet also ein dem Kaffolidabbau der Harnsäureglykole vergleichbarer Abbau statt, dessen Endprodukt gefaßt

Digitized by Google

wurde. Wichtig ist dieser Abbau ganz besonders deshalb, weil er die Stellung des Hydroxyls im Ausgangsstoffe beweist: es steht am Platze 4 und nicht am Platze 5.

Dieser Reaktionsverlauf bringt zugleich Licht in die von H. Biltz und M. Heyn[1]) gefundene Reduktion der Harnsäureglykole mit Jodwasserstoff zu Hydantoinen. Ersichtlich wird zunächst das in Stellung 5 stehende Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt, wobei ein unserer 3,7-Dimethyl-4-oxydihydroharnsäure entsprechendes Produkt entsteht, das des weiteren unter dem Einflusse der starken Säure den Abbau zum Hydantoin erleidet. Schon damals war festgestellt worden, daß der Glyoxalonring des Harnsäureglykols als Hydantoin gefaßt wird. Es ergibt sich die Notwendigkeit eines näheren Studiums dieser Reduktionen.

II. Abkömmlinge der 3,7-Dimethylharnsäureglykoldialkyläther;

von *Heinrich Biltz* und *Paul Damm.*

(Eingelaufen am 2. Juni 1914.)

Die vorhergehende Arbeit hatte in den Halbäthern des 3,7-Dimethylharnsäureglykols Stoffe von bemerkenswerter Beständigkeit kennen gelehrt und gezeigt, daß diese Halbäther — im Einklange damit — sich unter den verschiedensten Bedingungen bilden. Wir waren deshalb auf sie schon in einem frühen Stadium unserer Untersuchung gestoßen, hatten ihre Aufklärung aber erst nach sorgfältiger Durcharbeitung des ganzen Ge-

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, Ber. d. d. chem. 45, 1666 (1912).

Digitized by Google

bietes ermöglichen können. Ähnlich erging es uns mit Nebenprodukten, die sich mit ihnen gleichzeitig bilden, und die in der vorhergehenden Arbeit mehrfach erwähnt wurden. Es war uns aufgefallen, daß bei der Darstellung der Halbäther mittelst Chlorierung eines Gemisches von 3,7-Dimethylharnsäure oder von Theobromin mit Äthyl- oder Methylalkohol stets nur mäßige Ausbeuten erhalten wurden, die selten über 50 Proz. der erwarteten Ausbeute hinausgingen. Die Mutterlaugen ließen sich stark einengen, ohne daß weiter Krystalle kamen. Versetzte man sie aber reichlich mit Äther, so kamen chlorhaltige Krystalle; das unter Verwendung von Äthylalkohol auf diese Weise erhaltene Umsetzungsprodukt gab uns bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser einen einheitlichen Stoff $C_{10}H_{15}O_6N_3$. Mit seiner Aufklärung haben wir uns lange vergeblich abgequält. Da wir längere Zeit hindurch nicht völlig reine Präparate des Stoffes in Händen hatten, glaubten wir in Analogie zu dem von H. Biltz und K. Strufe[1]) gleichzeitig untersuchten Abbau des Theophyllins, in ihm den 5-Äthoxy-1,7-dimethyluramilcarbonsäureäthylester $C_{11}H_{17}O_6N_3$ zu erblicken. Das Verhalten des Stoffes ließ sich aber damit nicht in Einklang bringen; namentlich der Umstand, daß bei der Oxydation Methylparabansäure, bei der Reduktion 1-Methylhydantoin entstand, während als Reduktionsprodukte 1,7-Dimethyluramilcarbonsäureäthylester und 1,7-Dimethyluramil zu erwarten waren. Als es uns dann schließlich gelang, völlig reine Präparate zu erhalten, wurde die Formel $C_{10}H_{15}O_6N_3$ festgestellt. Theobromin und Theophyllin verhalten sich unter dem Einflusse von Alkoholen und Chlor also völlig verschieden.

Nachdem unsere Versuche, den Stoff $C_{10}H_{15}O_6N_3$ direkt zu erkennen, Schiffbruch erlitten hatten, gingen wir an eine systematische Untersuchung seiner Bildung und an eine systematische Untersuchung der ganzen

[1]) H. Biltz und K. Strufe, diese Annalen **404**, 137 (1914).

Digitized by Google

Stoffgruppe. Dabei ergab sich zunächst, daß er durchaus nicht das erste, faßbare Produkt der Umsetzung ist; das oben erwähnte chlorhaltige Rohprodukt ist von ihm ganz verschieden, geht bei Einwirkung von Wasser unter Abbau aber in ihn über. Des weiteren wurde jetzt festgestellt, daß man den gleichen chlorhaltigen Stoff in guter Ausbeute und ohne Bildung von Halbäther aus dem 3,7-Dimethylharnsäureglykolvolläther durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure erhält. Die Analyse ergab, daß das salzsaure Salz eines Isomeren zum 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther vorlag. Das Mol Chlorwasserstoff konnte durch vorsichtige Einwirkung von Wasser oder Natronlauge herausgenommen werden, wobei das freie Isomere entstand. Wurde die wäßrige Lösung dieses Stoffes aber gekocht, so bildete sich der mehrfach erwähnte Stoff $C_{10}H_{15}O_6N_3$.

Worauf beruht nun die Isomerie des neuen Stoffes zum 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther? Sterische Isomerie lag bei der starken Verschiedenheit beider Stoffe in Eigenschaften und Umsetzungen nicht vor; auch wäre nicht zu verstehen gewesen, weshalb das eine Isomere ein salzsaueres Salz bildet, das andere aber nicht. Beide wurden durch Natriumamalgam und Wasser zu 3,7-Dimethylharnsäure reduziert, enthielten — so war zu schließen — also beide noch das Kohlenstoff-Stickstoff-Skelett der Harnsäuren.

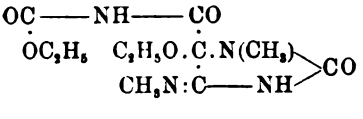
In diese recht verworrenen Verhältnisse brachte ein Gedanke Licht. Es erschien durchaus nicht notwendig, daß die zwei Alkoxyle des 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthers identisch sind mit den zwei Alkoxylen des Isomeren; da bei Herstellung des Isomeren chlorwasserstoffhaltiger Alkohol verwandt wurde, war es möglich, daß ein Mol dieses Alkohols an irgend einer Stelle in die Molekel des Glykoläthers eingriff, und daß anderseits eines seiner Alkoxyle als Alkohol austritt. Diese Vermutung konnte experimentell geprüft werden. Wir ließen auf 3,7-Dimethylharnsäureglykoldi*äthyl*äther chlorwasserstoffhal-

Digitized by Google

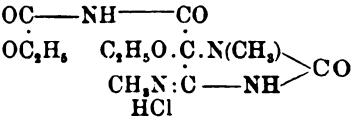
tigen *Methyl*alkohol und umgekehrt auf 3,7-Dimethylharnsäureglykol*dimethyl*äther chlorwasserstoffhaltigen *Äthyl*alkohol einwirken und erhielten zwei neue, voneinander verschiedene Isomere mit gemischten Alkoxylen.

Hierauf konnte weiter gebaut werden, und es ergaben sich für die neuen Isomeren der 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther Formeln, von denen die Formel der Diäthylverbindung (1) und die ihres salzsaueren Salzes (2) angeführt seien. Der Stoff der Formel 1 wäre

1.



2.



zu bezeichnen als *1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester*. Verständlich wird durch diese Formulierung die Oxydation zu Methylparabansäure und die Reduktion zu 1-Methylhydantoin. Verständlich wird ferner die Salzbildung mit Säuren (2). Bei Reduktion mit Natriumamalgam erfolgt zweifellos Verseifung der Estergruppe und Ringschluß zum Harnsäureskelett, so daß die obige Schlußfolgerung, im Isomeren sei noch das Skelett der Harnsäure vorhanden, sich als irrtümlich und irreleitend herausstellte.

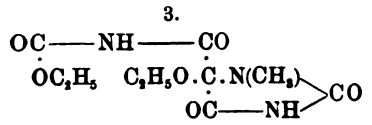
Daß wir mit dieser Formulierung das Richtige getroffen haben, lehrte ein eingehendes Studium des Abbaus dieser Stoffe, der an der Hand der Formelbilder im folgenden kurz beschrieben sei. Untersucht wurden die Diäthyl-, die Dimethyl- und die zwei Methyläthylverbindungen.

Wenn 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureester-chlorhydrat einige Tage mit Wasser bei Zimmertemperatur stehen bleibt oder mit Wasser aufgekocht wird, wird Methylimino in Stellung 4 abgespalten; es wurde als Methylammoniumchlorid quantitativ bestimmt. Es entstehen *1-Methyl-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureester* (3); sie sind mit den eingangs erwähnten

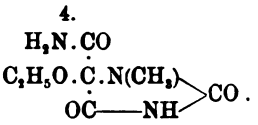
Digitized by Google

Stoffen, von denen die ganze Untersuchung ihren Ausgang genommen hat, identisch. Die neue Formulierung erklärt glatt ihre Oxydation zu Methylparabansäure und ihre Reduktion zu 1-Methylhydantoin.

3.



4.

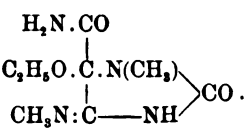


Wurde 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureester mit wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade abgeraucht, so erfolgte Verseifung der Estergruppe und Abspaltung von Kohlendioxyd: es entstand *1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamid* (4). Ebenso wie Ammoniak wirkte wäßrige Mineralsäure; hierbei konnte das abgespaltene Kohlendioxyd aufgefangen und quantitativ bestimmt werden.

Die 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamide waren noch nicht bekannt. Sie ließen sich aber aus dem von H. Biltz und E. Topp[1]) beim Abbau des 1-Methylkaffolids erhaltenen *1-Methyl-5-oxyhydantoylamid* durch Alkylierung mit Alkohol und Chlorwasserstoff gewinnen. Ein Vergleich der so erhaltenen Präparate mit unseren Abbauprodukten zeigte völlige Identität und lieferte für unsere Formulierungen der neuen Stoffreihe in erwünschter Weise den Beweis.

Die 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureester können auch in anderer Weise abgebaut werden. Wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit Ammoniak sättigt und dann einkocht, so entstehen unter Abbau der Carbaminsäureestergruppe neue Stoffe, die als *1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylamide* (5) aufzufassen sind.

5.



[1]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1531 (1911).

Digitized by Google

Aus den verschiedenen Äthyl- und Methylestern mit gleichem Alkyl in Stellung 5 wurden je die gleichen Äther erhalten. Es gelang, wie im experimentellen Teile ausgeführt ist, Methylimino als Methylammoniumchlorid abzuspalten, und die 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamide zu erhalten.

Die vier neuen Stoffklassen, nämlich die Carbaminsäureester, die Hydantoylamide und die Methyliminoderivate von beiden wurden acetyliert. Dabei wurde je ein Acetyl aufgenommen, das zweifellos den in Stellung 3 stehenden Wasserstoff ersetzt. Die Acetylierung gelingt bei den Methyliminoderivaten schon bei zehnminutenlangem Kochen mit Essigsäureanhydrid, und die entstehenden Acetylverbindungen lassen sich aus Wasser umkrystallisieren, ohne gespalten zu werden. Die methyliminofreien Carbaminsäureester und Hydantoylamide werden dagegen erst bei halbstündigem und länger dauerndem Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, und die Acetylverbindungen werden schon beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen verseift. Der Grund für dies Verhalten ist in dem stärker acidifizierendem Einflusse zweier dem Imino benachbarten Carbonyle zu suchen gegenüber der Wirkung eines Carbonyls und einer $C{:}N.CH_3$-Gruppe, wodurch der Eintritt eines Acetyls in die methyliminofreien Stoffe erschwert wird. Damit hängen auch die folgenden Beobachtungen zusammen. Es gelang nämlich, die 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureester und die 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamide mit Methylsulfat und wäßriger Natronlauge zu methylieren. Dabei trat je ein Methyl, und zwar in Stellung 3 ein, so daß *1,3-Dimethyl-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureester* und *1,3-Dimethyl-5-alkoxyhydantoylamide* gewonnen wurden. Das auf diesem Wege erhaltene 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid war identisch mit dem von H. Biltz und P. Krebs[1]) aus 1,3-Dimethylkaffolid dar-

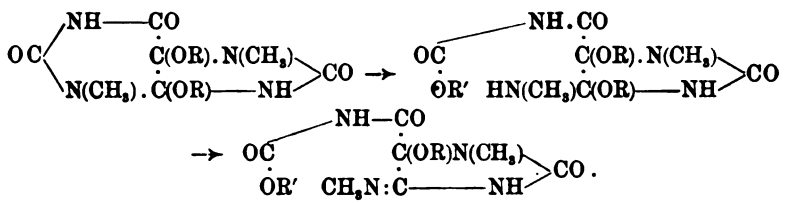
[1]) H. Biltz u. P. Krebs, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1596 (1910).

Digitized by Google

gestellten Präparate; dadurch wurde es ermöglicht, die neuen Stoffe auch mit den Produkten der damaligen Untersuchung in Beziehung zu bringen und unsere Auffassung von ihrer Zusammensetzung weiter zu erhärten.

Recht bemerkenswert ist bei den neu gefundenen Umsetzungen die Aufspaltung des Pyrimidinringes der Harnsäure in Stellung 2,3, wofür ein erstes, eigenartiges Beispiel letzthin von H. Biltz und K. Strufe[1]) gelegentlich des Abbaus des Theophyllins gegeben wurde; auf weitere Fälle analoger Ringsprengungen, die einer näheren Untersuchung harren, wurde dabei hingewiesen.

Wir sehen in dieser Aufspaltung des Pyrimidinringes die erste Phase der Reaktion, die bei Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf die 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther erfolgt; erst dann — so meinen wir — tritt das in Stellung 4 stehende Alkoxyl mit einem Wasserstoffatome aus:



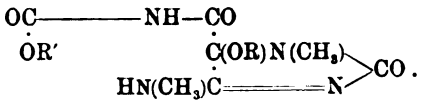
Wir glauben nicht, daß die Alkoholabspaltung zuerst erfolgt, weil es uns trotz vieler Bemühungen nicht geglückt ist, einen Austritt von Alkohol aus den 3,7-Dimethylharnsäureglykoläthern an den Stellen 4 und 9 zu ermöglichen. Nur bei den 1,3,7-Trimethylharnsäureglykoläthern war früher[2]) diese Reaktion erreicht worden.

Wenn unsere Auffassung vom Verlaufe der Reaktion richtig ist, könnte Alkoxyl aus Stellung 4 entweder mit dem in 9 stehenden Wasserstoffatome oder mit dem in Stellung 3 stehenden austreten. Wenn ersteres statthat, wäre die Formel des Produktes:

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, diese Annalen **404**, 141, 157 ff. (1914).

[2]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3557 (1910).

Digitized by Google



Zu ihren Gunsten könnte man die Tatsache anführen, daß der Stoff sich weder methylieren noch in ein Silbersalz überführen läßt; doch läßt sich dies Verhalten auch dann verstehen, wenn die Iminogruppe in Stellung 9 vorhanden ist. Für die von uns bevorzugte Auffassung spricht jedenfalls der Umstand, daß sie eine Kuppelung der Pyrimidinring-Aufspaltung mit der zweiten Phase der Reaktion, nämlich der Alkoholabspaltung, verständlich macht; und ferner erklärt, daß Methylamin aus dem Stoffe leicht austritt.

Experimenteller Teil.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester-chlorhydrat.

1. *Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther.* 150 ccm gesättigte alkoholische Chlorwasserstofflösung wurde mit 10 g 3,7-Dimethylharnsäureglykoldiäthyläther auf dem Wasserbade erhitzt, bis — nach 2—3 Minuten Kochdauer — alles gelöst war. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Lösung bis eben zur Trübung mit Äther versetzt, worauf bald Krystallabscheidung einsetzte. Durch weiteren Ätherzusatz und Kühlen mit Eiswasser wurde die Krystallisation befördert. Im ganzen war etwa 1 Liter Äther erforderlich. Nach etwa einer Stunde wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Mikrokryställchen. Ausbeute 9 g. Schmelzp. 191—192° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbrotfärbung. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Umkrystallisieren. Zu diesem Zwecke wurde der Stoff in möglichst wenig Alkohol gelöst, und die Lösung unter Anreiben der Gefäßwandung mit Eis und Kochsalz gekühlt. Es kamen schlecht ausgebildete, undurchsichtige Blättchen von rhombischem Umrisse. Durch Zugabe von Äther konnte fast alle Substanz wieder ge-

Digitized by Google

wonnen werden. Das Präparat ließ sich im Vakuumexsiccator aufbewahren, ohne daß Chlorwasserstoff abspaltete.

0,1917 g gaben 0,2831 CO_2 und 0,1028 H_2O und 0,0210 Cl.
0,1802 g „ 0,2680 CO_2 „ 0,0945 H_2O.
0,1095 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 16° und 762 mm Druck.
0,2760 g „ 0,1198 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5N_4$, HCl	Gef.	
C	40,9	40,3	40,6
H	5,9	6,0	5,9
N	17,4	17,7	—
Cl	11,0	11,0	10,7

Der Stoff löst sich außerordentlich leicht in Wasser (Löslichkeit bei Zimmertemperatur über 50); leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform; kaum oder gar nicht in Essigester, Benzol, Äther. In konz. Schwefelsäure löst er sich unter reichlicher Abgabe von Chlorwasserstoff. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Wasser verlor er das eine Mol. Chlorwasserstoff, woraus folgt, daß die ihm zugrunde liegende Base nur sehr schwach ist; bequemer wurde es ihm durch kalte Natronlauge entzogen.

Durch Kochen seiner wäßrigen Lösung wurde der Stoff in 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester, durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak in 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylamid, durch Kochen mit wäßriger Salzsäure in 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid übergeführt.

Reduktion mit Natriumamalgam lieferte unter Wiederbildung des Pyrimidinringes 3,7-Dimethylharnsäure. Diese sehr auffallende Reaktion hat die Aufklärung des Stoffes lange verhindert, da sie zu der Anschauung führte, es läge noch ein näheres Derivat der 3,7-Dimethylharnsäure vor. Erst das eingehende Studium des Abbaus schaffte Klarheit.

Ein Brei von 5 g des Stoffes mit Wasser wurde unter Schütteln nach und nach mit $2^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam versetzt. Vorübergehend verdickte sich

Digitized by Google

der Brei unter Abscheidung des chlorwasserstofffreien Stoffes. Bei weiterem Fortschreiten der Reduktion, namentlich unter Zugabe von Wasser und mäßigem Anwärmen, ging alles in Lösung. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure kam reichlich eine Ausscheidung feiner Prismen von 3,7-Dimethylharnsäure. Ausbeute 1,5 g; ber. 3,0 g. Schmelzp. gegen 400° (Zers.) Krystallisation aus Wasser lieferte bei mäßig schneller Krystallbildung meist tafelig ausgebildete Rhomboeder oder auch derbe Kryställchen von anderer Ausbildung, bei schneller Krystallbildung Bündel unregelmäßiger, ausgezackter, langer Blättchen mit gekrümmten Kanten.

0,2093 g gaben 0,3284 CO_2 und 0,0782 H_2O.
0,1264 g „ 31,6 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$	Gef.
C	42,8	42,8
H	4,1	4,2
N	28,6	28,9

Darstellung direkt aus Theobromin. Wird in ein Gemisch von Theobromin und Alkohol, dem zweckmäßig Chloroform beigemischt wird, Chlor geleitet, so erhält man 3,7-Dimethylharnsäureglykol-äthylhalbäther und unser Chlorhydrat, die sich leicht trennen lassen. Beide entstehen aus dem Glykoldiäthyläther durch weitere Umsetzung unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffs. Wird weniger als 10 g Theobromin in einer Portion verarbeitet, so entsteht von beiden Stoffen etwa gleich viel; bei Verarbeitung größerer Mengen Theobromin verschiebt sich das Verhältnis sehr zugunsten unseres Chlorhydrats. Zur Gewinnung größerer Mengen von ihm ist dieser Weg deshalb bestens zu empfehlen.

In ein Gemisch von 50 g fein zerriebenem und gesiebtem Theobromin, 400 ccm Chloroform und 150 ccm entwässertem Alkohol wurde Chlor in kräftigem Strome und unter Umschütteln geleitet, bis — nach etwa $^3/_4$ Stunden — alles gelöst war. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bei Unterdruck auf ein Drittel ein-

Digitized by Google

gekocht. Nach Abkühlen und Absaugen vom Halbäther wurde das Filtrat weiter auf die Hälfte eingeengt, wobei sich ein weiterer Anteil Halbäther ausschied. Meist blieb noch ein wenig davon in Lösung, das sich beim Versetzen des Filtrates mit dem Doppelten bis Dreifachen an Äther ölig ausschied und durch Abgießen der Lösung entfernt werden konnte. Beim Stehenlassen der Lösung, manchmal erst nach Anreiben der Gefäßwandung schied sich das Chlorhydrat langsam ab. Weitere Zugabe von Äther und Kühlen mit Eiswasser vollendete die Abscheidung. Zur Prüfung auf Freisein des erhaltenen Präparates von Halbäther kann man eine Probe mit wenig kaltem Wasser übergießen: sie muß glatt und ohne jeden Rückstand in Lösung gehen. Zur Reinigung von etwa beigemengtem Halbäther wird das Rohprodukt mit wenig lauwarmem Alkohol gelöst, wobei der Halbäther zurückbleibt, und das Filtrat in der beschriebenen Weise durch Kühlung und Ätherzusatz zur Krystallisation gebracht. So werden etwa 10 g Halbäther und 50—60 g Chlorhydrat gewonnen. Bei Verwendung von 25 g Theobromin betrugen die Ausbeuten: 5—7 g Halbäther und 10—15 g Chlorhydrat.

0,1786 g gaben 0,2657 CO_2.
0,2060 g „ 0,3078 CO_2 und 0,1145 H_2O.
0,2696 g „ 0,1159 AgCl.
0,1436 g „ 22,0 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_{18}O_5N_4$, HCl		Gef.	
C	40,9	40,6	40,7
H	5,9	6,2	—
N	17,4	17,5	—
Cl	11,0	10,6	—

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäure. Die gleichen Stoffe entstanden bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von 3,7-Dimethylharnsäure und Äthylalkohol; Zugabe von Chloroform war nicht erforderlich.

In ein Gemisch von 5 g 3,7-Dimethylharnsäure und 50 ccm entwässertem Äthylalkohol wurde Chlor in kräftigem Strome geleitet, bis alles in Lösung gegangen

Digitized by Google

war. Die Lösung wurde, wie eben beschrieben ist, aufgearbeitet. Es wurde rund 2,3 g Chlorhydrat und fast ebensoviel Halbäther erhalten.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester-chlorhydrat.

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther. 10 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol-dimethyläther und 100 ccm gesättigte methylalkoholische Salzsäure wurden bis zur Lösung gekocht. Das Umsetzungsprodukt wurde in der bei der Diäthylverbindung beschriebenen Weise mit Äther abgeschieden (8,5 g; ber. 11,4 g) und durch Krystallisation aus Methylalkohol wie beschrieben gereinigt. Undeutliche Kryställchen, die bei 204—205° (k. Th.) unter Aufschäumen zu einer gelbroten Schmelze schmolzen.

0,2036 g gaben 0,2662 CO_2 und 0,0928 H_2O.
0,1806 g „ 0,0872 AgCl.
0,1211 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$, HCl	Gef.
C	36,7	35,7
H	5,1	5,1
N	19,0	19,2
Cl	12,0	11,9

Der Stoff löste sich außerordentlich leicht in Wasser; leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform; kaum oder gar nicht in Essigester, Benzol, Äther.

Darstellung aus Theobromin. Die bei $^1/_2$—$^3/_4$ stündigem Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 50 g Theobromin, 500 ccm Chloroform und 150 ccm Methylalkohol nach vorübergehender, starker Verdickung der Masse erhaltene Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Der Krystallrückstand wurde mit heißem Methylalkohol größtenteils gelöst, und der ungelöst gebliebene oder wieder ausgeschiedene Halbäther nach Erkalten abgesaugt. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingedampft und in der bei der Diäthylverbindung beschriebenen Weise mit Äther gefällt. Ausbeute 60—65 g Chlorhydrat

Digitized by Google

und nur wenig Halbäther, dessen Gewinnung und Reinigung kaum lohnt. *Diese Vorschrift eignet sich zur Darstellung des Chlorhydrats in erster Linie*; ihretwegen ist der vorliegende Stoff der am leichtesten und reichlichsten zugängliche Repräsentant der ganzen Stoffklasse. Bei Verwendung von 25 g Theobromin, 250 ccm Chloroform und 50 ccm Methylalkohol wurde nur 13—16 g Chlorhydrat und 5—6 g Halbäther erhalten.

0,1722 g gaben 0,2299 CO_2 und 0,0800 H_2O.
0,1461 g „ 24,0 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.
0,3466 g „ 0,1656 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$, HCl	Gef.
C	36,7	36,4
H	5,1	5,2
N	19,0	18,8
Cl	12,0	12,1

Darstellung aus 3,7-Dimethylharnsäure. Die Umsetzung verlief genau in gleicher Weise wie bei der Diäthylverbindung. Aus 5 g wurde etwa 2 g Halbäther und 2,9 g Chlorhydrat erhalten.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester-chlorhydrat.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurde in ein Gemisch von 10 g fein zerriebenem 3,7-Dimethylharnsäureglykol-diäthyläther und 150 ccm Methylalkohol Chlorwasserstoff in lebhaftem Strome eingeleitet, bis nach etwa 10 Minuten alles gelöst war; dabei trat Erwärmung bis zum Aufsieden ein. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde von etwas ungelöst gebliebenem oder wieder abgeschiedenem Glykoläther abfiltriert, und das Filtrat mit etwa 1—2 Litern Äther versetzt. Die Mischung trübte sich milchig und ließ in einigen Stunden große, flächenreiche Krystalle ausfallen: schiefe, vierseitige Prismen mit parallel gestellten Dächern an beiden Enden; außerdem weitere Flächen. Ausbeute 8,7 g; ber. 10,8 g. Schmelzp. 190—191° (k. Th.) unter Aufschäumen

Digitized by Google

und Gelbrotfärbung. Zur Analyse wurde der Stoff aus alkoholischer Lösung mit Äther zur Krystallisation gebracht.

0,1539 g gaben 0,2203 CO_2 und 0,0789 H_2O und 0,0177 Cl.
0,1178 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 8° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_4$, HCl	Gef.
C	38,9	39,0
H	5,5	5,7
N	18,2	18,4
Cl	11,5	11,5

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, auch in kaltem, in Alkohol, Eisessig; weniger in Chloroform; kaum oder gar nicht in Äther, Essigester, Benzol.

Bei der Darstellung dieses Stoffes kann man nicht so verfahren, daß man den Glykoldiäthyläther mit einer methylalkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff kocht; wir erhielten dabei im wesentlichen Schmieren.

Reduktion mit Natriumamalgam ergab unter Erneuerung des Harnsäureskeletts 3,7-Dimethylharnsäure. Aus 1 g wurde 0,4 g erhalten.

Mit Wasser, Natronlauge und alkoholischer Ammoniaklösung setzte sich der Stoff ebenso wie die beiden vorhergehenden Stoffe um.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester-chlorhydrat.

Zur Darstellung dieses, dem vorhergehenden isomeren Stoffes wurde in ein Gemisch von 10 g 3,7-Dimethylharnsäure-4,5-glykoldimethyläther und 150 ccm Äthylalkohol Chlorwasserstoff geleitet, bis alles unter Selbsterwärmung gelöst war. Die Lösung wurde nach Abkühlen und Filtrieren mit 1—1½ Liter Äther versetzt, worauf bald, namentlich beim Anreiben der Gefäßwandung, Krystallabscheidung kam. Kleine, unregelmäßig ausgebildete rechteckige Täfelchen. Ausbeute 8,2 g; ber. 12,0 g. Schmelzp. 179—180° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbrotfärbung.

Digitized by Google

0,1575 g gaben 0,2242 CO_2 und 0,0800 H_2O.
0,1474 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.
0,1390 g „ 0,6300 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_5N_4$, HCl	Gef.
C	38,9	38,8
H	5,5	5,7
N	18,2	18,2
Cl	11,5	11,2

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, auch in kaltem; leicht in Alkohol, Eisessig; etwas weniger in Chloroform; und nicht in Äther.

In wesentlich geringerer Ausbeute und minder rein entstand der gleiche Stoff aus dem Glykoldimethyläther beim Kochen mit äthylalkoholischer Salzsäure. Aus 5 g und 100 ccm wurde beim Versetzen der Lösung mit Äther nur 1,3 g Chlorhydrat erhalten.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester.

(Isomer dem 3,7-Dimethylharnsäureglykol-diäthyläther).

10 g des im vorigen beschriebenen Diäthylchlorhydrats wurden in etwa 50 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst, und die Lösung sofort filtriert. Nach kurzem Stehen kamen Büschel äußerst feiner, langer, haarförmiger Nädelchen, die zunächst wie Pilzkulturen aussahen; sie durchsetzten später die ganze Lösung. Ausbeute 6,5 g. Schmelzp. 204—205° (k. Th.) ohne Zersetzung. Krystallisation aus Alkohol gab schöne, vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche.

0,2228 g gaben 0,3784 CO_2 und 0,1320 H_2O.
0,1662 g „ 0,2807 CO_2 „ 0,0992 H_2O.
0,1373 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 15° und 762 mm Druck.
0,1345 g „ 23,4 „ „ „ 17° „ 762 „ „

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5N_4$	Gef.	
C	46,1	46,3	46,1
H	6,3	6,6	6,7
N	19,6	20,2	20,2

Digitized by Google

Der Stoff löste sich leicht in Wasser (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 6), Alkohol; etwas weniger in Eisessig; wenig in Chloroform; nicht in Essigester, Benzol, Äther. Aus warmem Wasser kamen bei langsamer Krystallisation schöne, lange, stark glänzende Prismen.

Die Darstellung des Stoffes kann dadurch verbessert werden, daß man zu 5 g Chlorhydrat zunächst 5 ccm 2n-Natronlauge hinzugibt und dann unter Umschütteln weiter von derselben Natronlauge hinzutropft, bis die Lösung eben alkalisch reagiert, wozu $2^1/_2$—$3^1/_2$ ccm erforderlich sind. Schon währenddessen erfolgt Abscheidung des Umsetzungsproduktes. Die Ausbeute ist bei dieser Arbeitsweise kaum geringer und man erhält ein reines Produkt, da etwa vorhandener Halbäther, der in Natronlauge leicht löslich ist, dabei zurückgehalten wird. Bei der Reaktion wird ein wenig Wärme frei.

Da die Fällung der Chlorhydrate viel Äther verbraucht, versuchten wir, die alkoholischen Rohlaugen stark einzuengen und direkt mit Wasser auf den salzsäurefreien Stoff zu verarbeiten. Dabei hatten wir keinen Erfolg; wir erhielten nur Schmieren.

Rückverwandlung in das Chlorhydrat. 0,5 g wurde in einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Beim Abkühlen mit Eiswasser und Anreiben krystallisierte 0,3—0,4 g Chlorhydrat aus. Auch beim Kochen mit gesättigter alkoholischer Chlorwasserstofflösung und Fällen der abgekühlten Lösung mit Äther wurde das Chlorhydrat erhalten; aus 1,5 g : 1 g.

Reduktion mit Natriumamalgam gab bei gleicher Versuchsleitung wie beim zugehörigen Chlorhydrate 3,7-Dimethylharnsäure. Aus 1 g wurde 0,2 g erhalten.

Weitere Umsetzungen. Der Stoff ist sehr reaktionsfähig, weshalb es uns erst spät gelungen ist, ihn überhaupt zu fassen. Schon bei seiner Darstellung aus dem Chlorhydrate mit Wasser kann er sich sogar bei Zimmertemperatur verändern, wenn man die Mischung einige Tage stehen läßt. Es wird ein Mol. Methylamin ab-

Digitized by Google

hydrolysiert, und 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester erhalten; in wenigen Minuten erfolgt die gleiche Umsetzung beim Kochen mit 2n-Salzsäure. Kochen mit konzentrierter Salzsäure führt ihn in 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid, Kochen mit alkoholischer Ammoniaklösung in 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylamid über.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester.

(Isomer dem 3,7-Dimethylharnsäureglykol-dimethyläther.)

Es gelang nicht, diesen Stoff aus seinem Chlorhydrate mit Wasser allein zu erhalten. Wurde eine bei Zimmertemperatur hergestellte wäßrige Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet, so krystallisierte fast die gesamte Menge des Chlorhydrats unverändert wieder aus. Diese Erscheinung erklärt sich in der Weise, daß beim Lösen des Chlorhydrats in Wasser zwar Abspaltung von Salzsäure erfolgt, aber keine Abscheidung der Dimethylverbindung, weil diese im Gegensatze zur Diäthylverbindung sich in Wasser sehr reichlich löst. Beim Einengen im Exsiccator nimmt die Konzentration der salzsauren Lösung an Chlorwasserstoff aber so weit zu, daß sich nun das Chlorhydrat wieder ausscheidet. Wurde aber eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats auf dem Wasserbade bei Unterdruck völlig eingedampft, so trat Zersetzung ein und 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureester blieb mit Methylammoniumchlorid zurück.

Dagegen kommt man zum Ziele, wenn man das Dimethylchlorhydrat in der bei der Diäthylverbindung eben beschriebenen Weise mit 2n-Natronlauge umsetzt. Die Mischung erwärmt sich etwas; und bald erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. So wurde aus 5 g Chlorhydrat 3,0 g erhalten. Umkrystallisieren aus entwässertem Alkohol gab ein Reinprodukt; Bündel derber Nadeln oder bei langsamer Krystallabscheidung

Digitized by Google

vierseitige Prismen, die beiderseits in parallel gestellten Dächern endigten. Schmelzp. 188—189° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1429 g gaben 0,2196 CO_2 und 0,0741 H_2O.
0,1939 g „ 36,3 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{14}O_5N_4$	Gef.
C	41,8	41,9
H	5,5	5,8
N	21,7	21,6

In Löslichkeit und sonstigem Verhalten entspricht der Stoff weitgehend der Diäthylverbindung. In Wasser löst er sich viel leichter (Löslichkeit bei Siedetemperatur etwa 40), wodurch das eingangs geschilderte Verhalten der wäßrigen Lösung seines Chlorhydrats Erklärung findet.

Acetylverbindung. Der eben beschriebene Stoff nimmt leicht ein Acetyl in Stellung 3 auf. Eine Lösung von 3 g in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde 10 Minuten gekocht und dann im Vakuumexsiccator eingeengt. Dabei krystallisierten minder deutlich ausgebildete Täfelchen von rhombischem Umrisse. Ausbeute 2,3 g; ber. 3,5 g. Der Stoff ließ sich, ohne Verseifung zu erfahren, aus Wasser umkrystallisieren, wobei derbe, schöne Rhomboeder kamen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von etwa 160° ab leichtes Sintern und bei 184—185° (k. Th.) Schmelzen zu einer klaren, gelbbräunlichen Schmelze beobachtet.

0,1718 g gaben 0,2770 CO_2 und 0,0812 H_2O.
0,1724 g „ 28,3 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_6N_4$	Gef.
C	44,0	44,0
H	5,3	5,3
N	18,7	18,0

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Eisessig, Alkohol; dagegen sehr wenig in Essigester.

Beim Aufkochen seiner wäßrigen Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure erfolgte Abspaltung des Acetyls und Methylimins. Aus 2 g wurde so 0,8 g 1-Methyl-5-methoxy-hydantoylcarbaminsäuremethylester-monohydrat erhalten.

Digitized by Google

Dagegen führte ihn Abrauchen mit konzentrierter, wäßriger Ammoniaklösung in 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid über; aus 0,5 g wurde 0,2 g erhalten.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester.

Beim Mischen von 5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester-chlorhydrat mit 5 ccm 2n-Natronlauge entstand zunächst eine fast klare Lösung, die aber kurz darauf zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Zutropfen von 2n-Natronlauge wurde das Gemisch schwach alkalisch gemacht, wozu noch 2—3 ccm erforderlich war; eine geringe Menge Halbäther ging dabei in Lösung. Durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser wurde eine Ausbeute von 3,9 g erhalten; ber. 4,4 g. Krystallisation aus Alkohol lieferte ein reines Produkt. Schmelzp. 210—211° (k. Th.) ohne Zersetzung. Lange, vierseitige Prismen mit schräger Endfläche.

0,1796 g gaben 0,2896 CO_2 und 0,0964 H_2O.
0,1704 g „ 30,7 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_4$	Gef.
C	44,1	44,0
H	5,9	6,0
N	20,6	20,9

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, Alkohol, Eisessig; weniger in Aceton; kaum in Chloroform; und gar nicht in Äther, Essigester.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester. (Isomer dem vorhergehenden Stoffe.)

In genau der eben beschriebenen Weise wurde aus 5 g des entsprechenden salzsauren Salzes 3,1 g Ausbeute erhalten. Krystallisation aus Alkohol lieferte sehr lange, feine, oft haarförmige Nadeln. Schmelzp. 198—199° (k. Th.) ohne Zersetzung.

Digitized by Google

0,1853 g gaben 0,2995 CO_2 und 0,1050 H_2O.
0,1498 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_4$	Gef.
C	44,1	44,1
H	5,9	6,3
N	20,6	20,7

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnelte er seinem eben beschriebenen Isomeren weitgehend.

1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester.

Wenn bei der Darstellung des 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylesters aus seinem salzsauren Salze mit Wasser der Krystallbrei länger, d. h. einige Tage, stehen bleibt, so erfolgt Veränderung, die man gut unter dem Mikroskope verfolgen kann: man sieht, daß an Stelle der haarförmigen Krystalle derbe, tafelförmige Krystalle entstehen. Die Untersuchung zeigt, daß Methylimin an Stelle 4 durch Sauerstoff ersetzt wird.

Dieselbe Umsetzung erfolgt schnell bei erhöhter Temperatur. Eine Lösung von 20 g Chlorhydrat, das von Halbäther frei sein muß, in 80 ccm heißem Wasser wurde, wenn nötig nach Filtration, eine Minute sieden gelassen. Beim Abkühlen kamen 12 g und aus dem Filtrate nach Einengen noch 4 g des neuen Stoffes. Ausbeute 16 g; ber. 16,9 g. Umkrystallisieren aus Wasser gab derbe, sechsseitige Tafeln mit verschieden langen Kanten, wobei je die gegenüberliegenden Kanten gleichlang ausgebildet waren. Auf der Tafelfläche war Längsstreifung zu sehen.

Der gleiche Stoff entstand bei kurzem Kochen einer Lösung von 1 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester in 5 ccm verdünnter Salzsäure. Ausbeute 0,5 g. Die zweite Analyse rührt von einem solchen Präparate her. Wurde die salzsaure Lösung länger, als angegeben ist, gekocht, so entstand 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid.

Digitized by Google

0,1717 g gaben 0,2728 CO_2 und 0,0890 H_2O.
0,2023 g „ 0,3279 CO_2 „ 0,1041 H_2O.
0,2198 g „ 28,1 ccm Stickgas bei 16° und 766 mm Druck.
0,1244 g „ 16,6 ccm „ „ 15° „ 748 mm „

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_6N_3$	Gef.	
C	43,9	43,3	44,2
H	5,5	5,8	5,8
N	15,4	15,0	15,4

Der Carbaminsäureester schmolz ohne Zersetzung bei 170° (k. Th.). Er löste sich reichlich in Wasser (Löslichkeit etwa 16), Alkohol, Eisessig; etwas weniger in Chloroform, Aceton, Essigester; und kaum oder gar nicht in Äther und ähnlichen organischen Lösungsmitteln. Außer aus Wasser konnte er auch aus Alkohol bequem umkrystallisiert werden.

Nachweis des bei der Bildung abgespaltenen Methylamins. 3,0 g Chlorhydrat wurde durch kurzes Kochen seiner wäßrigen Lösung umgewandelt. Aus der stark eingeengten Lösung schied sich der Carbaminsäureester beim Erkalten ab. Das Filtrat wurde völlig eingedampft, und die hinterbleibende, mit Schmiere durchsetzte Krystallmasse bei Wasserbadtemperatur wiederholt mit viel Essigester ausgekocht. Es blieb 0,5 g Methylammoniumchlorid zurück; ber. für 1 Mol. 0,6 g. Das Methylammoniumchlorid wurde aus wenig Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Schmelzp. 231—232° (k. Th.) ohne Zersetzung; außerdem wurde es an der Krystallform und dem optischen Verhalten seines platinchlorwasserstoffsauren Salzes erkannt.

Oxydation zu Methylparabansäure. 1 g wurde mit 1 g Kaliumpyrochromat, 1,5 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser eine halbe Stunde lang gekocht. Die tiefgrüne Lösung wurde 3—4 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers blieben 0,4 g Krystalle (ber. 0,5 g), die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 153—154° (k. Th.) schmolzen und sich in Löslichkeit, Krystallform und Mischschmelzpunkt als Methylparabansäure erwiesen.

Digitized by Google

Reduktion zu 1-Methylhydantoin. 2 g des Carbaminsäureesters wurde mit 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) mittelst des Wasserbades auf etwa 80° erhitzt, und die Lösung durch gelegentliche Zugabe von etwas Phosphoniumjodid entfärbt. Schließlich wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand dreimal mit je etwa 10 ccm wasserfreiem Alkohol bei Unterdruck abgeraucht. Nun wurde viermal mit je 5 ccm Essigester ausgekocht, und die Filtrate eingeengt; es krystallisierte 0,8 g 1-Methylhydantoin, das sich nach Umkrystallisieren aus Wasser als rein erwies. Schmelzp. 159—160° (k. Th.); ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem 1-Methylhydantoin. Die Identität wurde auch durch folgende Analysen erhärtet.

0,1419 g gaben 0,2201 CO_2 und 0,0720 H_2O.
0,1341 g „ 29,2 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.
0,1788 g „ 39,0 ccm „ „ 20° „ 752 mm „

	Ber. für $C_4H_6O_2N_2$	Gef.	
C	42,1	42,3	—
H	5,3	5,7	—
N	24,6	24,9	24,7

Es zeigte sich, daß sich kleine Mengen 1-Methylhydantoin fast ohne Zersetzung destillieren lassen. Der Siedepunkt wurde bei 323—324° (Th. i. D.) gefunden.

1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester wurde beim Versuche, ihn mit Natriumamalgam und Wasser zu reduzieren, nicht verändert.

1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester.

20 g 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester-chlorhydrat wurden in 80 ccm heißem Wasser gelöst, und die, wenn erforderlich filtrierte Lösung einige Minuten gekocht. Beim Abkühlen kamen schöne Büschel derber, vierseitiger Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche, die bei langsamer Abkühlung der Lösung bis zu 2 cm lang wurden; manchmal erschienen in kurzer Ausbildung würfelförmige Krystalle. Ausbeute 16,5 g; ber. 18,7 g. Die Krystalle ent-

Digitized by Google

hielten ersichtlich Krystallwasser, denn sie begannen schon beim Stehen an der Luft zu verwittern und weißlich trüb zu werden. Schneller erfolgte das im Vakuumexsiccator. Sie schmolzen nach schon früher beginnendem Sintern bei 110—120° im Krystallwasser; dann wurde die Masse wieder fest und schmolz erneut bei etwa 165° (k. Th.) ohne sichtbare Zersetzung.

Eine direkte Krystallwasserbestimmung war nicht möglich, da gleichzeitig mit dem Fortgehen des letzten Wassers schon anderweitige Zersetzung begann. Ein frisch umkrystallisiertes, mit Alkohol und Äther gewaschenes und nur ganz kurze Zeit im Vakuumexsiccator getrocknetes Präparat verlor bei 110° in zwei Versuchen 9,7 und 9,8%; bei 150—160° aber 12,0 und 12,5 Proz.; es berechnet sich für 1 Mol. Krystallwasser 6,8 Proz.

Dagegen konnte das Krystallwasser durch Umkrystallisieren des Stoffes aus Alkohol abgespalten werden. Es kamen bei schneller Krystallbildung Blättchen von sechsseitigem Umrisse, bei langsamer Abscheidung derbere, flächenreiche Krystalle, bei denen ein Prisma mit rhombischem Querschnitte und steilen Abdachungen am Ende vorherrschte, so daß die Krystalle Doppelsargdeckelgestalt aufwiesen. Schmelzp. 177—178° (k. Th.) ohne sichtbare Zersetzung, nachdem von 160° ab schwaches Sintern eingetreten war. Krystallisation aus Wasser lieferte wieder die krystallwasserhaltigen Krystalle zurück.

Bei den eben erwähnten Schmelzpunktbestimmungen findet nur scheinbar keine Zersetzung des Stoffes statt. Schon die obigen Krystallwasserbestimmungen hatten eine größere Gewichtsabnahme ergeben, als dem einen Mol. Krystallwasser entspricht. Damit steht im Einklange, daß auch eine Probe des krystallwasserfreien Stoffes beim Erhitzen auf 160—170° um 5,8 Proz. leichter wurde.

Daß der Carbaminsäuremethylester in der Tat 1 Mol. Krystallwasser enthält, wurde durch Analyse eines aus

Digitized by Google

Wasser und eines aus Alkohol umkrystallisierten Präparates erwiesen.

Analyse des krystallwasserhaltigen Präparates:

0,2722 g gaben 0,3665 CO_2 und 0,1268 H_2O.
0,1769 g „ 0,2396 CO_2 „ 0,0853 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_6N_3, H_2O$	Gef.	
C	36,5	36,7	36,9
H	5,0	5,3	5,4

Analyse des krystallwasserfreien Präparates:

0,2057 g gaben 0,2981 CO_2 und 0,0881 H_2O.
0,1954 g „ 0,2833 CO_2 „ 0,0886 H_2O.
0,1629 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.
0,1849 g „ 27,4 ccm „ „ 17° „ 763 mm „

	Ber. für $C_8H_{11}O_6N_3$	Gef.	
C	39,2	39,5	39,5
H	4,5	4,8	5,1
N	17,1	17,1	17,3

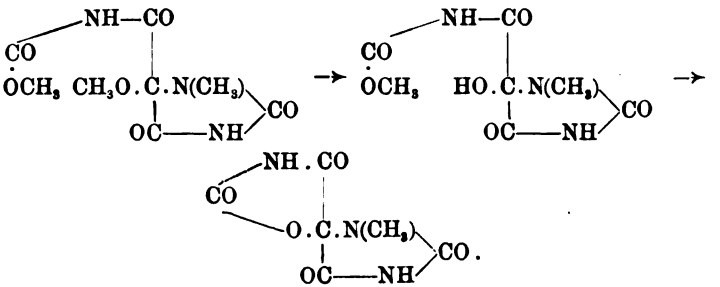
Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 44°), Alkohol, Eisessig, Aceton; wenig in Essigester, Chloroform; und kaum in Benzol, Äther. Durch Einkochen und völliges Eindampfen seiner wäßrigen Lösung wurde er nicht verändert.

Reduktion zu 1-Methylhydantoin. 5 g wurden mit 20 g starker Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 unter gelegentlicher Zugabe von etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade bei etwa 80° reduziert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm warmem Wasser aufgenommen, und die Lösung mit Bleioxyd und etwas Bleicarbonat von Säuren des Jods und Phosphors befreit. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und wieder bei Unterdruck eingedampft. Es blieb 1,9 g 1-Methylhydantoin, das aus Alkohol in prächtigen Büscheln meist sechsseitiger Täfelchen krystallisierte, die bei 159—160° schmolzen. Ebenso lag der Mischschmelzpunkt.

Versuch, den Stoff in 1-Methylkaffolid überzuführen. Es erschien möglich, das in Stellung 5 stehende Alkoxyl

Digitized by Google

zu verseifen, worauf Alkoholabspaltung zwischen dem gebildeten Hydroxyl und dem Alkyl der Estergruppe hätte eintreten können:



Wenn hierbei das bekannte 1-Methylkaffolid[1]) entstand, so wäre ein erwünschter Beweis für die Konstitution unserer Stoffe geliefert worden. Es gelang jedoch nicht, weil das Alkoxyl in Stellung 5 fest hielt und sich nicht verseifen ließ.

Eine Lösung von 3 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester in 300 ccm Essigester wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb eine ölige Masse, die beim Abkühlen erstarrte; beim Aufarbeiten wurden 2,8 g des Ausgangsmaterials zurückerhalten. Ebenso war das Resultat bei einem zweiten Versuche, bei dem statt Essigesters Eisessig genommen wurde.

Acetylverbindung. Im 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester konnte das in Stellung 3 stehende Wasserstoffatom bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid durch Acetyl ersetzt werden; die Acetylverbindung schied sich beim Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator als dicke Krystallkruste ab; aus 5 g wurden 4,6 g erhalten; ber. 5,8 g. Nach Verreiben mit etwas Essigester, Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei keine wesentliche Änderung des Schmelzpunktes erfolgte, wurde ein reines Produkt in Gestalt gut ausgebildeter, derber, glänzender Rhomboeder erhalten.

[1]) H. Biltz u. E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1529 (1911).

Digitized by Google

Sintern von etwa 145° ab; Schmelzen bei 165—166° (k. Th.) zu einer klaren Schmelze.

0,1555 g gaben 0,2375 CO_2 und 0,0604 H_2O.
0,1439 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_7N_3$	Gef.
C	41,9	41,7
H	4,5	4,3
N	14,6	14,7

Schon durch kurzes Kochen der wäßrigen Lösung wurde Acetyl glatt abgespalten und 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester zurückgebildet: aus 0,5 g erhielten wir 0,3 g zurück.

1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester.

5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester-chlorhydrat wurde in 15 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen krystallisierte der in der Überschrift genannte Stoff in derben, flächenreichen, kleinen Doppelpyramiden. Ausbeute 2,8 g; ber. 3,9 g. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde der Stoff gereinigt. Schmelzp. 186—187° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1925 g gaben 0,2940 CO_2 und 0,0870 H_2O.
0,1790 g „ 25,6 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,7
H	5,1	5,1
N	16,2	16,4

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, Alkohol, Eisessig; etwas weniger in Chloroform; und nicht in Äther.

1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester.

Die Lösung von 3 g 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester-chlorhydrat in 20 ccm Wasser wurde filtriert und dann aufgekocht. Beim Abkühlen kamen kleine, derbe, sehr flächenreiche Kryställchen. Ausbeute 1,6 g. Schmelzp. 170—171° (k. Th.) ohne

Digitized by Google

Zersetzung. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Umkrystallisieren nicht.

0,1976 g gaben 0,3022 CO_2 und 0,0904 H_2O.
0,1907 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,7
H	5,1	5,1
N	16,2	16,4

Die Löslichkeitsverhältnisse waren denen des eben beschriebenen Isomeren gleich.

Derselbe Stoff bildete sich beim Kochen einer Lösung von 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester mit verdünnter Salzsäure; aus 0,5 g wurde 0,3 g erhalten.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylamid.

Während der 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester ebenso wie sein salzsaures Salz bei Einwirkung sauerer Agenzien, wie im vorstehenden gezeigt wurde, leicht das in Stellung 4 stehende Methylimino verlor, sonst aber erhalten blieb, verliert er in ammoniakalischer Lösung leicht das Carboxäthyl, wird aber im übrigen nicht verändert.

In ein Gemisch von 10 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxycarbaminsäureäthylester-chlorhydrat und 150 ccm Äthylalkohol wurde reichlich Ammoniak geleitet, und zur Erleichterung der Auflösung dabei geschüttelt. Dann wurde auf freier Flamme stark eingekocht, wobei sich ausscheidendes Ammoniumchlorid mehrfach abgesaugt wurde, um zu starkes Stoßen zu vermeiden. Schließlich wurde die 20—30 ccm ausmachende Lösung abgekühlt und durch Anreiben der Gefäßwand zur Krystallabscheidung veranlaßt. Es wurde so 4,2 g Rohprodukt erhalten (ber. 6,6 g), das noch etwas Ammoniumchlorid enthielt und deshalb einen zu niedrigen Schmelzpunkt aufwies, nämlich 210—211° (k. Th.) unter Rötung und Aufschäumen. Durch Krystallisation aus Alkohol ließ es

Digitized by Google

sich nicht reinigen, wohl aber durch Krystallisieren aus Wasser, wodurch der Schmelzpunkt auf 238—239° (k. Th.) unter Rötung und Aufschäumen stieg. Auch dies Präparat war noch nicht ganz rein.

0,1667 g gaben 0,2706 CO_2 und 0,1032 H_2O.
0,1314 g „ 30,0 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	44,8	44,3
H	6,6	6,9
N	26,2	26,2

Völlige Entfernung von Ammoniumchlorid aus solchen Präparaten ist nicht leicht, da beide Stoffe ähnliche Löslichkeiten besitzen. Bequemer ist es deshalb, nicht vom Chlorhydrate sondern vom freien 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxycarbaminsäure-äthylester auszugehen. In eine solche Lösung von 3 g in 50 ccm Äthylalkohol wurde reichlich Ammoniak geleitet, und die Lösung dann auf 5—10 ccm eingekocht. Beim Erkalten entstand ein dicker Krystallbrei eines reinen Produktes. Ausbeute 1,8 g. Schmelzp. 240—241° (k. Th.) unter Aufschäumen und geringer Bräunung. Umkrystallisieren aus Alkohol gab dünne, gut ausgebildete Blättchen von rhombischem Umrisse; aus wäßriger Lösung kamen langsam derbe, sechsseitige Tafeln, deren Kanten nicht alle gleich lang waren.

0,1723 g gaben 0,2833 CO_2 und 0,1040 H_2O.
0,1741 g „ 40,1 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	44,8	44,8
H	6,6	6,8
N	26,2	26,2

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol; und nicht in Essigester, Aceton.

Darstellung aus 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester. In ein Gemisch von 1 g des eben genannten Stoffes und 10 ccm Alkohol wurde Ammoniak geleitet, bis alles gelöst war. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisierte beim Erkalten und Anreiben der Wandung 0,3 g 1-Methyl-4-methyl-

Digitized by Google

imino-5-äthoxyhydantoylamid. Schmelzp. 240—241° (k. Th.) unter Aufschäumen und geringer Bräunung.

In der Tatsache, daß das gleiche Hydantoylamid aus dem Äthyl- und dem Methylester entsteht, liegt eine Stütze für unsere Formulierung.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid.

In der beschriebenen Weise wurden durch Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von 5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester-chlorhydrat und 50 ccm Methylalkohol unter Schütteln bis zur Lösung und darauffolgendem Einkochen der Lösung, wobei das sich ausscheidende Ammoniumchlorid mehrfach absaugt wurde, 2,9 g des in der Überschrift genannten Stoffes erhalten; ber. 3,4 g. Da der Methylstoff sich in Alkohol schwerer löst als der vorher beschriebene Äthylstoff, gelang es, das Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen; er zeigte dann den gleichen Zersetzungspunkt, wie ein aus Wasser umkrystallisiertes Produkt: 254—255° (k. Th.) unter Zersetzung und Bräunung. Zentrisch geordnete oder zu Büscheln vereinigte, lange, vierseitige Prismen mit rechteckig ansetzender Endfläche.

Ein gleiches Präparat wurde aus dem freien 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester mit alkoholischer Ammoniaklösung in der beschriebenen Weise erhalten.

0,1332 g gaben 0,2052 CO_2 und 0,0644 H_2O.

0,1427 g gaben 34,8 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{12}O_3N_4$	Gef.
C	42,0	42,0
H	6,0	5,4
N	28,0	27,9

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser; erheblich weniger in Alkohol; und nicht in Aceton, Essigester.

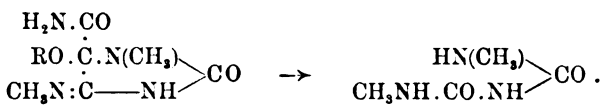
Darstellung aus 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester-chlorhydrat. In ein Gemisch von 2 g des eben genannten Stoffes und 30 ccm

Digitized by Google

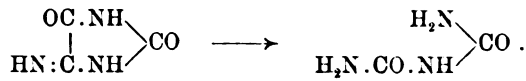
Methylalkohol wurde bis zur Lösung Ammoniak geleitet. Aus der stark eingeengten und von Ammoniumchlorid befreiten Lösung krystallisierte 0,8 g 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid. Schmelzp. 254 — 255° (k. Th.) unter Zersetzung und Bräunung.

Während sich aus den 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureestern die Methyliminogruppe leicht, so schon bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salzsäure herausnehmen und durch Sauerstoff ersetzen ließ, hält sie in den 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylamiden wesentlich fester. Sie spaltete nicht ab, als diese Stoffe mit verdünnter Salzsäure mehrere Tage stehen blieben, und diese Lösungen im Vakuumexsiccator eingedunstet wurden; ebensowenig beim Abrauchen mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade. Wurde mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht, so trat weitgehende Zerstörung der Stoffe ein.

Bei diesen Versuchen wurde ein eigentümliches Verhalten der 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylamide gefunden. Ihre bei Zimmertemperatur bereiteten Lösungen in verdünnter Natronlauge gaben mit wenig Cuprisulfat starke *Biuretreaktion.* Nach unserer Auffassung findet folgender Abbau statt:



Diese merkwürdige Umsetzung wäre demnach der von Ponomarew gefundenen und von Biltz und Giesler[1]) nachgeprüften Spaltung des Allantoxaidins analog:



[1]) H. Biltz u. E. Giesler, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3415 (1913).

Digitized by Google

Während damals das Biuret isoliert werden konnte, gelang es in unserem Falle nicht, das entsprechende Dimethylbiuret zu fassen: mit Salzsäure war die gleiche Reaktion nicht zu verwirklichen, während Natronlauge das Dimethylbiuret weiter abbaute.

Acetylverbindung des 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylamids.

5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid löste sich in 25 ccm kochendem Essigsäureanhydrid bald auf. Nach 10 Minuten wurde abkühlen gelassen. Dabei krystallisierten 4,9 g Acetylverbindung aus; ber. 6,0 g. Das Produkt war nach Waschen mit Alkohol und Äther rein. Da es selbst durch längeres Kochen seiner wäßrigen Lösung nicht verseift wurde, konnte es bequem aus Wasser umkrystallisiert werden. Wohl ausgebildete, längliche Rhomboeder. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen war von 173° ab Sinterbeginn und bei 184° (k. Th.) Aufschäumen zu beobachten; der Schaum fiel zu einer klaren, schwach gelblichen Schmelze nieder.

0,1717 g gaben 0,2820 CO_2 und 0,0892 H_2O.
0,1233 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_4N_4$	Gef.
C	44,6	44,8
H	5,8	5,8
N	23,1	23,0

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, Alkohol, Essigsäure; und kaum in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

Acetyl konnte leicht durch zweimaliges Abrauchen mit starker, wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade abgespalten werden; der Rückstand wurde mit Wasser verrieben und abgesaugt. So wurde aus 0,8 g Acetylverbindung 0,4 g 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamid zurückerhalten; Schmelzp. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbbraunfärbung.

Dagegen wurde Acetyl und Methylimino abgespalten, als 1,5 g Acetylverbindung in 10 ccm siedendem Wasser

Digitized by Google

gelöst wurde, und diese Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure aufgekocht wurde. Beim Erkalten krystallisierte 0,8 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid aus, vom Schmelzp. 224—225° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso lag der Mischschmelzpunkt. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte die typischen Krystalle, nämlich derbe sechsseitige Prismen mit schräger Endfläche. Auf dem Umwege über die Acetylverbindung gelang also die zuerst vergeblich gesuchte Überführung von 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylamid in 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamid.

Das Acetyl hat zweifellos den in Stellung 3 stehenden Wasserstoff ersetzt. Dagegen gelang es, wie anschließend bemerkt sei, nicht, das gleiche Wasserstoffatom durch Silber oder unter dem Einflusse von Methylsulfat und Natronlauge durch Methyl zu ersetzen. Ebensowenig gelang das bei den 1-Methyl-4-methylimino-5-alkoxyhydantoylcarbaminsäureestern, also bei Stoffen, die der fraglichen Iminogruppe außer einem Carbonyl auch die Gruppe $C{:}N.CH_3$ benachbart tragen, während Stoffe mit einem zwischen zwei Carbonylen stehenden Imino glatt beide Reaktionen geben.

1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid.

Die im vorstehenden benutzte Methode, den Carbaminsäureesterrest mit Ammoniak abzubauen, ließ sich auch auf den 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester anwenden. Dazu genügte wäßrige Ammoniaklösung. Eine Lösung von 5 g in 10 ccm konz., wäßriger Ammoniaklösung wurde auf dem Wasserbade völlig eingedampft, und der Rückstand nochmals mit 20 ccm Wasser abgeraucht. Der jetzt verbleibende Rest wurde mit etwas Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2,8 g; ber. 3,7 g. Wie der Schmelzp. 203—204° (k. Th.) zeigte, lag ein fast reines Präparat vor. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol

Digitized by Google

wurden meist derbe, oft langgestreckte Rhomboeder oder langgestrekte Blättchen von rhombischem Umrisse erhalten, die bei 206—207° (k. Th.) ohne jede Zersetzung schmolzen; die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe und gleichem Resultate mehrfach wiederholt werden.

Der Stoff löste sich leicht in heißem Wasser und Alkohol; weniger in Essigester und Aceton.

0,1624 g gaben 0,2493 CO_2 und 0,0837 H_2O.
0,1161 g „ 0,1781 CO_2 „ 0,0616 H_2O.
0,1596 g „ 29,5 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
0,0683 g „ 12,5 ccm „ „ 20° „ 752 „ „

	Ber. für $C_7H_{11}O_4N_3$	Gef.	
C	41,8	41,9	41,8
H	5,5	5,8	5,9
N	20,9	21,0	20,7

Statt durch Ammoniaklösung konnte der Carbaminsäurerest auch durch verdünnte Salzsäure abgebaut werden. 5 g 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester wurden mit 50 ccm 2n-Salzsäure aufgekocht, und die Lösung dann auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm eingedampft; bei weiterem Einengen im Vakuumexsiccator kamen 1,5 g sehr kleine Täfelchen von sechsseitigem Umrisse, die durch Krystallisation aus Alkohol in Rhomboeder übergeführt wurden. Die zweite der obigen Analysen ist mit einem solchen Präparate ausgeführt worden. Das Präparat schmolz aber um über 20° tiefer als das obige, nämlich bei 182—183° (k. Th.) ohne Zersetzung. Es gelang nicht, durch weiteres Umkrystallisieren, z. B. aus Essigester, den Schmelzpunkt zu erhöhen. Da aber an der Identität beider Präparate nicht zu zweifeln ist, muß der tiefere Schmelzpunkt des zweiten Präparates durch eine nicht zu entfernende Beimengung eines anderen Stoffes von ähnlicher Zusammensetzung und gleicher Löslichkeit erklärt werden; hierfür spricht vielleicht auch die mäßige Ausbeute von 40 Proz.

Darstellung aus 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester. Durch Abrauchen von 0,5 g des eben

Digitized by Google

genannten Stoffes mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade und Aufarbeiten des Rückstandes in der beschriebenen Weise wurde 0,2 g 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid erhalten. Schmelzp. 206—207° (k. Th.). Unserer Formulierung der Stoffe entsprechend wird also dasselbe Hydantoylamid aus dem Methyl- und Äthylester erhalten.

1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid.

In gleicher Weise wurde 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid durch Eindampfen einer Lösung von 5 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester in konz. Ammoniaklösung auf dem Wasserbade erhalten. Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol lieferte derbe, sechsseitige Prismen mit schräger Endfläche, die vielfach zu Zwillingen oder zu Bündeln verwachsen waren. Schmelzp. 225° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ausbeute 3,0 g; ber. 3,8 g (Analyse 1).

Ein gleiches Produkt wurde erhalten beim Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von 5 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester und 30 ccm Methylalkohol und Einkochen der Lösung auf ein Drittel. Es krystallisierten 2,3 g Blättchen aus. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes 222° stieg beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf den oben angegebenen Schmelzpunkt 225° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die zweite der folgenden Analysen rührt von einem solchen Präparate her.

0,1802 g gaben 0,2551 CO_2 und 0,0842 H_2O.
0,1802 g „ 0,2580 CO_2 „ 0,0812 H_2O.
0,1764 g „ 0,2476 CO_2 „ 0,0841 H_2O.
0,1683 g „ 33,4 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.
0,1497 g „ 29,9 ccm „ „ 22° „ 760 mm „ .
0,2214 g „ 44,0 ccm „ „ 20° „ 752 mm „ .

	Ber. für $C_6H_9O_4N_3$	Gef.		
C	38,5	38,6	39,1	38,3
H	4,8	5,2	5,0	5,3
N	22,5	22,9	22,6	22,5

Digitized by Google

Der Stoff löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig; weniger in Essigester, Aceton; und nicht in Äther. In wenig konz. Schwefelsäure kann er ohne Veränderung gelöst und aus der Lösung durch Wasser wieder gefällt werden. Auch gegen Natronlauge ist er ebenso wie die vorhergehende Äthylverbindung recht beständig; erst bei Siedehitze setzt langsam Abspaltung von Ammoniak ein; doch kann aus dieser Lösung auch dann noch ein beträchtlicher Teil des Hydantoylamids zurückerhalten werden.

Ebenso wie in der Äthylreihe konnte auch hier zum Abbau des Carbaminsäureesters Salzsäure verwandt werden. Das erhaltene Produkt war im Äußeren und der analytischen Zusammensetzung den eben beschriebenen Präparaten gleich, zeigte aber — ebenso wie in der Äthylreihe — einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. 10 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester wurden mit 100 ccm 2n-Salzsäure aufgekocht, und die Lösung auf dem Wasserbade bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt. Beim Erkalten der hellbraunen Lösung schieden sich 3,8 g Krystalle (ber. 7,6 g) ab vom Schmelzpunkt 185°. Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 190—191° (k. Th.) ohne Zersetzung, konnte aber nicht weiter erhöht werden. Die Krystalle besaßen dieselbe Form, wie die oben beschriebenen Präparate. Von ihnen rührt die Analyse 3 her.

Bei einem solchen Versuche wurde das abgespaltene Kohlendioxyd quantitativ bestimmt. In einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen wurde 1,89 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester mit 50 ccm 2n-Schwefelsäure 2 Stunden gekocht. Ein langsam durch den Apparat geleiteter Luftstrom führte das Kohlendioxyd in eine Waschflasche durch Bariumhydroxydlösung. Es schied sich 1,8 g Bariumcarbonat aus; ber. 1,52 g für 1 Mol. CO_2.

Darstellung aus 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäureäthylester. Durch Abrauchen von 1 g des eben

Digitized by Google

genannten Stoffes mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade und Krystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurde 0,3 1-Methylhydantoylamid erhalten. Schmelzp. 225° (k. Th.) ohne Zersetzung.

Schließlich sei erwähnt, daß das gleiche Hydantoylamid aus 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester und aus seinem salzsauren Salze durch Abrauchen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhalten werden konnte. Aus 5 g wurden rund 0,9 g gewonnen.

Acetylverbindung. 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid blieb bei zehn Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Dagegen trat Acetyl in Stellung 3 ein, wenn 2 g mit 10 ccm Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht wurden. Beim Abdampfen des Essigsäureanhydrids im Vakuumexsiccator blieb eine zähe Schmiere. Sie löste sich beim Verreiben in Essigester; auf Zusatz von Äther schied sich aus dieser Lösung eine zähe Masse ab, die in einigen Stunden krystallinisch erstarrte. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Essigester und mit Äther wurde 0,9 g Ausbeute erhalten. Nach erneutem Verreiben mit Äther, Absaugen und Trocknen wurde analysiert. Täfelchen von rhombischem Umrisse.

0,1351 g gaben 0,2047 CO_2 und 0,0581 H_2O
0,1612 g „ 26,0 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{11}O_3N_3$	Gef.
C	41,9	41,4
H	4,8	4,8
N	18,3	18,2

Der Stoff sinterte von etwa 85° an und schmolz bei 110° ohne Zersetzung. Kochen seiner wäßrigen Lösung verseifte ihn zu 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid.

Synthese der 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamide.

Der im vorstehenden geschilderte Abbau fand seinen Schlußstein darin, daß es gelang, die zuletzt beschriebenen 1-Methyl-5-alkoxyhydantoylamide auf ganz abweichendem Wege in einwandfreier Weise zu gewinnen.

Digitized by Google

Unsere Formeln fanden dadurch in bester Weise Bestätigung.

Beim Abbau des 3,7-Dimethylharnsäureglykols hatten H. Biltz und E. Topp[1]) das 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid erhalten. Es gelang uns, diesen Stoff zu äthylieren und zu methylieren; die so gewonnenen Äther erwiesen sich mit den eben beschriebenen Äthern identisch.

Der Weg zum 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid konnte, da uns Zwischenprodukte nicht interessierten, etwas abgekürzt und dadurch verbessert werden.

1-Methyl-5-oxyhydantoylamid. Vier Lösungen von je 5 g 3,7-Dimethylharnsäureglykol in je 50 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Die Rückstände wurden zur völligen Trocknung einen halben Tag in den Vakuumexsiccator gestellt und dann je mit 200 ccm Essigester gemischt. Beim Sättigen dieser Mischungen mit Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung trat Lösung ein. Die vier bis dahin getrennt behandelten Portionen wurden nun vereinigt und bei Unterdruck auf dem Wasserbade auf etwa die Hälfte eingeengt; von abgeschiedenem Methylammoniumchlorid wurde abgesaugt, und das Filtrat jetzt völlig eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal je mit wenig Wasser bei Unterdruck auf dem Wasserbade abgedampft. Der jetzt verbleibende, sirupöse Rückstand von rohem 1-Methylkaffolid wurde mit 150 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf dem Wasserbade eingeengt. Der Rückstand war zunächst ölig, wurde beim Verreiben mit Alkohol aber langsam fest und konnte abgesaugt werden. Ausbeute 12 g 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid. Das Rohprodukt genügte zur weiteren Verwendung, was sehr erwünscht war, da seine Krystallisation verlustreich ist.

Synthese von 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 2 g 1-Methyl-

[1]) H. Biltz und E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1529 (1911).

Digitized by Google

5-oxyhydantoylamid und 20 ccm entwässertem Äthylalkohol trat bei Zimmertemperatur keine Veränderung ein. Beim Kochen unter Rückfluß entstand in 10 bis 15 Minuten eine Lösung, aus der sich bei weiterem Kochen Krystalle abzuscheiden begannen. Die Krystallabscheidung vermehrte sich, wenn mit Eis gekühlt und tüchtig gerührt wurde. Ausbeute 1,2 g. Durch Krystallisieren aus wenig Wasser wurden mehr oder weniger derbe, langgestreckte Blättchen von rhombischem Umrisse erhalten. Schmelzp. 206—207° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit den oben beschriebenen Präparaten.

0,1233 g gaben 0,1896 CO_2 und 0,0606 H_2O.
0,1148 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}O_4N_3$	Gef.
C	41,8	41,9
H	5,5	5,5
N	20,9	20,7

Synthese von 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid. Die Methylierung des 1-Methyl-5-oxyhydantoylamids bereitete uns größere Schwierigkeiten als die Äthylierung. Wurde in der eben beschriebenen Weise verfahren, so entstanden höher schmelzende Produkte. Zum Ziele führte endlich folgende Vorschrift, die allerdings auch nur mäßige Ausbeute gab.

Ein Gemisch von 2 g 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid und 20 ccm entwässertem Methylalkohol wurde bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach etwa 2 Stunden wurde die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zweimal mit je 100 ccm Essigester ausgekocht. Dabei blieb etwa 0,2 g Ammoniumchlorid zurück. Die Essigesterauszüge wurden wieder im Vakuum eingedampft, und der ölige Rückstand mit wenig Äthylalkohol aufgenommen. Beim Stehen der Lösung im Vakuumexsiccator schied sich zunächst 0,1—0,2 g eines bei etwa 245° schmelzenden Stoffes ab. Das Filtrat gab bei weiterem starken Ein-

Digitized by Google

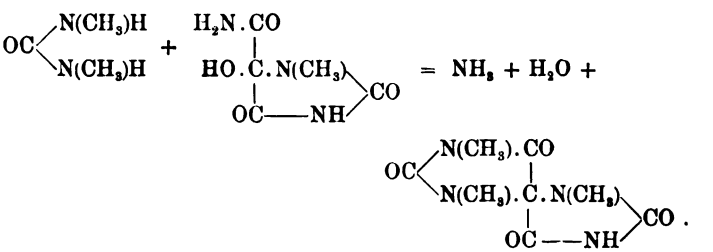
engen im Vakuumexsiccator Kryställchen, die sich beim Befeuchten der dickgewordenen Masse mit Alkohol und Verreiben vermehrten. Ausbeute 0,3 bis 0,4 g. Nach Krystallisation aus siedendem Alkohol schmolz der Stoff bei 225° (k. Th.) ohne Zersetzung und war in Krystallform (schräg abgeschnittene, sechsseitige Prismen), Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem oben beschriebenen Präparate.

0,1310 g gaben 26,2 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_9O_4N_3$	Gef.
N	22,5	22,4

Hypokaffein aus 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid.

Durch Verschmelzen von 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid mit sym. Dimethylharnstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff entstand *1,7,9-Trimethyl-spiro-5,5-dihydantoin* (Hypokaffein).



Diese Umsetzung erfolgte glatt und in guter Ausbeute, während früher[1]) aus 1-Methyl-5-oxyhydantoylmethylamid (Kaffursäure) und sym. Dimethylharnstoff ein Gemisch von Hypokaffein und Oxytetramethylharnsäure erhalten war, das nur schwer und auch nur zum Teile getrennt werden konnte.

Ein Gemisch von 1 g 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid und 1,5 g sym. Dimethylharnstoff wurde im Probierglase geschmolzen, und ein lebhafter Strom Chlorwasserstoffgas durch die Schmelze geleitet. Als nach kurzer Zeit

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 296 (1911).

Digitized by Google

Krystalle sich auszuscheiden begannen, wurde abkühlen gelassen und, ehe die Schmelze erstarrte, mit 5 ccm Wasser gemischt. Aus der klaren Lösung krystallisierte beim Abkühlen und Anreiben der Gefäßwandung 1 g Hypokaffein (ber. 1,3 g), das nach Umkrystallisieren aus Wasser an seiner Krystallform, seinem Schmelz- und Mischschmelzpunkte [185—186° (k. Th.)] erkannt wurde.

Darstellung einiger Derivate des 1,3-Dimethylhydantoins aus einigen im vorstehenden beschriebenen Stoffen.

1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid.

Das Wasserstoffatom, das am Stickstoff 3 des 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamids steht, kann mittels Methylsulfats in Gegenwart von Natronlauge leicht durch Methyl ersetzt werden. Dabei entsteht das von H. Biltz und P. Krebs[1]) dargestellte 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid. Hierdurch ist eine zweite Brücke zu gut bekannten Stoffen, deren Konstitution feststeht, geschlagen, und somit die Konstitution unserer Stoffe sichergestellt.

Eine Lösung von 2 g 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylamid in 2n-Natronlauge wurde mit 1 ccm Methylsulfat kräftig geschüttelt; Temperatursteigerung wurde durch gelegentliches Kühlen vermieden. Überschüssiges Methylsulfat wurde auf einem feuchten Filter zurückgehalten, und das Filtrat, falls erforderlich, schwach angesäuert. Jetzt kamen langsam derbe Rhomboeder. Ausbeute 1,5 g. Umkrystallisieren aus Aceton lieferte sechsseitige Prismen. Schmelzp. 189—190° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1523 g gaben 26,2 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_4N_3$	Gef.
N	19,6	19,8

Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung sind also ebenso wie bei dem von H. Biltz und P. Krebs

---

[1]) H. Biltz u. P. Krebs, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1596 (1910).

Digitized by Google

erhaltenen Präparate. Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig; weniger in Aceton; kaum in Essigester, Chloroform; und nicht in Äther.

1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylamid.

Wir stellten auch die noch nicht bekannte Methoxylverbindung her. Aus 1 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylamid wurde 0,8 g erhalten. Krystallisation aus Alkohol lieferte bei langsamer Krystallabscheidung derbe, prächtig glänzende, sechsseitige Täfelchen. Schmelzp. 198° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die Schmelzpunktbestimmung konnte wie bei der Äthoxylverbindung mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden.

0,2027 g gaben 0,3108 CO_2 und 0,1105 H_2O
0,2151 g „ 40,0 ccm Stickgas bei 18° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}O_4N_3$	Gef.
C	41,8	41,8
H	5,5	6,1
N	20,9	21,1

Der Stoff löste sich in Alkohol und Wasser erheblich weniger als die Äthoxylverbindung.

1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester.

Ein Gemisch von 3 g 1-Methyl-5-äthoxyhydantoylcarbaminsäure-äthylester und 20 ccm Wasser wurde unter Schütteln mit wenig konz. Natronlauge versetzt, bis Lösung erfolgt war. Diese Lösung wurde mit 2 ccm Dimethylsulfat etwa 10 Minuten kräftig geschüttelt. Vermittels Filtration durch ein feuchtes Filter wurde unverbrauchtes Dimethylsulfat zurückgehalten, und das noch alkalische Filtrat mit wenig konz. Salzsäure schwach angesäuert. Nach einiger Zeit kamen, namentlich nach Anreiben der Gefäßwandung und Kühlen mit Eiswasser derbe, gestreckte, sechsseitig begrenzte Tafeln. Nach 1 bis 2 Stunden wurde abgesaugt. Ausbeute 2,4 g; ber. 3,2 g. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 134° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1779 g gaben 0,2991 CO_2 und 0,0976 H_2O
0,1686 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 12° und 754 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{17}O_6N_3$	Gef.
C	46,0	45,9
H	6,0	6,1
N	14,6	14,6

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton; etwas weniger in Essigester, Benzol; und nicht in Äther.

Überführung in 1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid.[1]) 1 g wurde zweimal mit je 50 ccm konzentrierter, wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand gab aus Aceton prächtige, sechsseitige Prismen. Ausbeute etwa 0,3 g. Schmelzp. 189—190° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem früheren Präparate.

1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäure-methylester.

3 g 1-Methyl-5-methoxyhydantoylcarbaminsäuremethylester wurde, wie eben beschrieben ist, methyliert. Ausbeute 2,8 g; ber. 3,2 g. Aus Alkohol kamen kleine, lang gestreckte, rechteckige Täfelchen. Schmelzpunkt 161—162° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1760 g gaben 0,2680 CO_2 und 0,0829 H_2O
0,1391 g „ 19,7 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,5
H	5,1	5,3
N	16,2	16,4

Die Lösungsverhältnisse glichen denen des vorherbeschriebenen Äthyläthers.

Überführung in 1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylamid. 1 g wurde zweimal mit je 50 ccm konz. wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Das Präparat war mit dem im Vorstehenden beschriebenen in Schmelzpunkt und Krystallform gleich.

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1596 (1910).

Digitized by Google

Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol;

von *W. Borsche* und *D. Rantscheff.*

(Eingelaufen am 3. Juni 1914.)

Durch ein Versehen, auf das wir von Hrn. A. F. Holleman gütigst aufmerksam gemacht werden, ist in obengenannter Veröffentlichung[1]) der *Schmelzpunkt des reinen 1,3-Dinitro-2-chlorbenzols* zu 92° angegeben. In Wirklichkeit fanden wir ihn bei **88°**.[2])

[1]) Diese Annalen **379**, 152 (1910).

[2]) Siehe Rantscheff, „Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und seine Umwandlungen", Dissert. Göttingen 1911, S. 3 u. 21.

(Geschlossen den 23. Juli 1914.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingelaufen am 4. Juli 1914.)

I. Über Arylschwefelchloride;

von *Th. Zincke.*

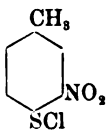
[Dritte Mitteilung.][1])

Über 3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid;

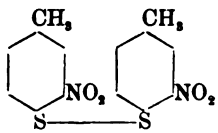
von *Th. Zincke* und *H. Röse.*

Das *3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid* (I) entspricht, wie nicht anders zu erwarten war, in seinem Verhalten dem von Zincke und Farr[2]) untersuchten *2-Nitrophenyl-schwefelchlorid*; NO_2 und SCl stehen in beiden Verbindungen in Orthostellung, die Ähnlichkeit ist infolgedessen eine weitgehende.

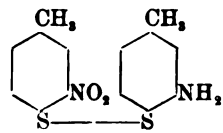
I.



II.



III.



Als Ausgangsmaterial diente das *Dinitrotolyldisulfid* (II), welches durch Einwirkung von Natriumdisulfid auf *3,4-Nitrochlortoluol* dargestellt wurde; hierbei erhielt man immer als Nebenprodukt eine *Aminoverbindung*, welche durch Formel III ausgedrückt werden muß. Ihre Richtigkeit ergibt sich aus dem Verhalten der Verbindung bei der Reduktion; es tritt Spaltung in *Amido-* und *Nitrotolylmercaptan* ein (Formel IV und V), welche mit Hilfe

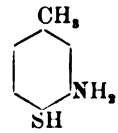
[1]) Erste und zweite Mitteilung, diese Annalen **391**, 55 (1912) und **400**, 1 (1913).

[2]) Diese Annalen **391**, 57 (1912).

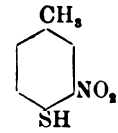
Digitized by Google

ihrer Methylderivate sicher nachgewiesen werden konnten. (Vgl. den experim. Teil.)

IV.



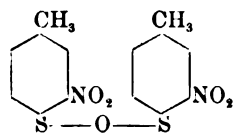
V.



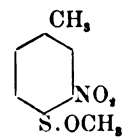
Die Überführung des *Disulfids* (II) in das *Arylschwefelchlorid* (I) gelingt leicht, ebenso die Darstellung des entsprechenden *Bromids*.

Durch Einwirkung von Wasser geht das *Schwefelchlorid* in das *Oxyd* (VI) über; mit Hilfe von Natriummethylat läßt es sich, wenn auch nicht glatt, in den *Methylester* (VII) überführen, die Isolierung des *Hydroxyds*, der *Sulfensäure* (VIII), ist hier aber ebensowenig gelungen wie in der Phenylreihe.

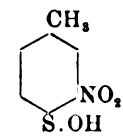
VI.



VII.

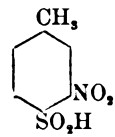


VIII.

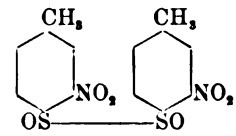


Salze dieses *Hydroxyds* bilden sich, wenn das Oxyd in alkoholischer Lösung mit Alkali versetzt wird; man erhält eine tiefblaue Lösung, die aber wenig beständig ist, es tritt bald Zersetzung des Hydroxyds in *Disulfid* (II) und *Sulfinsäure* (IX) ein, wobei als Zwischenprodukt wahrscheinlich das *Disulfoxyd* (X) entsteht.

IX.



X.



Ahnlich verläuft die Einwirkung von Alkali[1]) auf das Chlorid, man erhält *Disulfid* und *Sulfinsäure*, doch

[1]) Über den Verlauf dieser verschiedenen Reaktionen vgl. Zincke und Farr, diese Annalen **391**, 58 (1912).

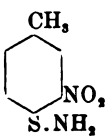
Digitized by Google

haben wir auch die Bildung von *Disulfoxyd* (X) beobachten können. Das *Disulfoxyd* entsteht noch auf eine andere, sehr eigentümliche Weise, es bildet sich neben dem *Nitroschwefelchlorid* (I) bei der Einwirkung von Chlor auf *Nitrotolylmethylsulfid.* (Vgl. den experim. Teil und die folgende Abhandlung.)

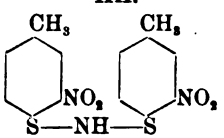
Mit *verdünntem Methylalkohol* reagiert das Schwefelchlorid in derselben Weise wie das *o-Nitrophenylschwefelchlorid*[1]); neben dem *Disulfid* (II) entsteht die schon von Hayduck[2]) dargestellte *3-Aminotoluol-4-sulfosäure.*

Ammoniak führt das Schwefelchlorid in das *Amin* (XI) über, aus dem durch Erhitzen mit Säuren das *Imin* (XII) entsteht. Das *Amin* bildet eine *Acetylverbindung*, es reagiert mit *Aceton* und mit *Benzaldehyd* unter Bildung Schiffscher Basen, welche durch Formel XIII ($R = C(CH_3)_2$, $CH—C_6H_5$) ausgedrückt werden können.

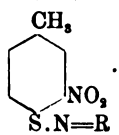
XI.



XII.

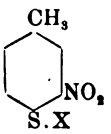


XIII.

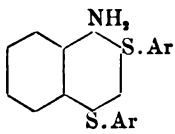


Auch mit *primären* und *sekundären Aminen* tritt das *Schwefelchlorid* (I) leicht unter Schwefel-Stickstoffbindung in Reaktion. Die Versuche sind angestellt worden mit *Methyl-* und *Dimethylamin*, *Anilin*, *o-* und *p-Toluidin*, *Methylanilin*, *α-* und *β-Naphthylamin*; die entstehenden Verbindungen lassen sich durch Formel XIV ausdrücken ($X=NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, NHC_6H_5, $N(CH_3)C_6H_5$, $NH.C_6H_4.CH_3$, $NHC_{10}H_7$). Von konz. Salzsäure werden sie unter Rückbildung des *Amins* und des *Schwefelchlorids* zersetzt.

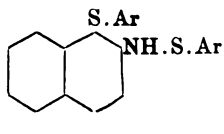
XIV.



XV.



XVI.



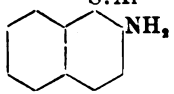
[1]) Diese Annalen **391**, 52 (1912).

[2]) Diese Annalen **174**, 350 (1874).

Digitized by Google

Mit den beiden *Naphthylaminen* lassen sich außerdem, entsprechend den früheren Beobachtungen[1]), richtige *Sulfide* herstellen. Das *α-Naphthylamin* gibt Verbindung XV. Das *β-Naphthylamin* die gemischte Verbindung XVI; durch Salzsäure läßt sich der an Stickstoff gebundene Rest abspalten und so Verbindung XVII darstellen. Ein *Sulfid* bildet sich auch bei der Einwirkung des *Schwefelchlorids* auf *Dimethylanilin* (Formel XVIII. Ar = $C_6H_3(NO_2)CH_3$).

XVII.

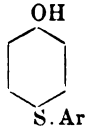


XVIII.

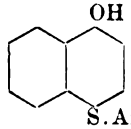
Ähnlich wie mit Dimethylanilin reagiert das *Schwefelchlorid* auch mit *Phenolen.* Die Hydroxylgruppe bleibt intakt; unter Abspaltung von Salzsäure verbindet sich der Schwefel mit einem Kohlenstoffatom des Kernes. Es reagieren aber keineswegs alle Phenole mit dem Chlorid: *p-Kresol* und *Hydrochinon* treten beispielsweise nicht in Reaktion, während *o-* und *m-Kresol, Brenzcatechin* und *Resorcin* einwirken. Man darf daraus wohl schließen, daß die *Arylschwefelchloride* in dieser Reihe nur mit einem zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatom reagieren können, auch mit einfachen *Phenoläthern* tritt keine Reaktion ein.

Eingehender untersucht sind nur die mit *Phenol* und mit *α-* und *β-Naphthol* entstehenden Verbindungen, denen fraglos die folgenden Formeln (XIX bis XXI, Ar = $C_6H_3(NO_2)CH_3$) zukommen; dargestellt ist ferner die *Resorcinverbindung* (XXII)

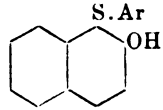
XIX.



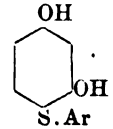
XX.



XXI.



XXII.

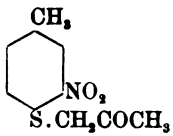


[1]) Diese Annalen **391**, 81 (1912); **400**, 5 (1913).

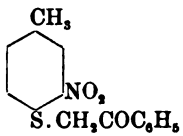
Digitized by Google

Wie die meisten bis jetzt untersuchten *Arylschwefelchloride* reagiert das *Nitrotolylschwefelchlorid* auch mit *Ketonen*, welche die Gruppe CH_3 enthalten. Die mit *Aceton* und mit *Acetophenon* entstehenden Verbindungen sind gut charakterisierte Körper; es kommen ihnen die folgenden Formeln zu (XXIII und XXIV)

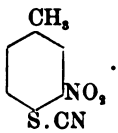
XXIII.



XXIV.



XXV.



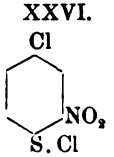
Das *Bromid* reagiert dagegen mit Aceton unter Bildung von *Disulfid* (II) und gebromten Acetonen.

Leicht läßt sich das *Schwefelchlorid* auch mit Hilfe von Cyankalium in das entsprechende *Rhodanid* (Formel XXV) überführen.

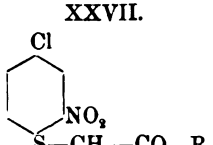
Die aus den *o-Nitroarylschwefelchloriden* mit *Aceton Acetophenon, Acetessigester* usw. entstehenden Verbindungen werden sich wahrscheinlich alle durch Reduktion in Derivate mit sechsgliedrigem, S und N enthaltendem Ring überführen lassen, worauf schon früher hingewiesen worden ist.[1])

Direkte Versuche nach dieser Richtung sind jetzt mit dem der Formel XXVI entsprechenden *Arylschwefelchlorid* ausgeführt worden. Die aus diesem Chlorid mit Aceton, Acetophenon und Acetessigester dargestellten Derivate (Formel XXVII, R=CH_3, C_6H_5, CH_2—$COOC_2H_5$) geben bei der Reduktion in der Tat Verbindungen, welche den durch Formel XXVIII ausgedrückten Ring enthalten.[2])

XXVI.



XXVII.



XXVIII.

[1]) Diese Annalen **391**, 63 (1912).

[2]) J. Baeumer, Dissertation Marburg 1914.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-disulfid.

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—S—C_6H_3.(NO_2)—CH_3$.

Nach der Methode von Wohlfart[1]) dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Ausbeute an Rohprodukt (Schmelzp. 157—184°) beträgt nur gegen 50 Proz. der berechneten, da infolge von Reduktionsprozessen in erheblicher Menge das unten bebeschriebene Aminoderivat entsteht. Für die meisten Umsetzungen ist übrigens das Rohprodukt ausreichend rein.

Das *Dinitrotolyldisulfid* krystallisiert aus Eisessig in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 176°, aus heißem Benzol auf Zusatz von Benzin in quadratischen Prismen von gleichem Schmelzpunkt. Aus Aceton scheidet es sich zunächst in feinen Nadeln ab, welche sich langsam in gut ausgebildete quadratische Krystalle umwandeln. In Chloroform, Benzol und heißem Eisessig ist das Disulfid ziemlich löslich, schwerer in Alkohol

0,1300 g gaben 0,2382 CO_2 und 0,0453 H_2O.
0,1437 g „ 0,1979 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4S_2$	Gef.
C	49,96	49,97
H	3,57	3,90
S	19,05	18,91

Wird das *Disulfid*, in Eisessig suspendiert, der Einwirkung von Chlor unterworfen, so geht es in das *Sulfochlorid* (Schmelzp. 98—99°) über, in gleicher Weise kann es durch Brom in das *Sulfobromid* (Schmelzp. 115°) umgewandelt werden.[2]) Beim Chlorieren oder Bromieren bei Gegenwart von Kohlenstofftetrachlorid entsteht dagegen das entsprechende *Arylschwefelchlorid* (I) bzw. das *Bromid.*

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 66, 251 (1902). Durch Anwendung von etwas mehr Schwefel als sich berechnet, kann die Ausbeute an Rohprodukt erhöht werden. Die Reinigung gestaltet sich dann aber schwieriger. (Vgl. die Dissertation Marburg 1912.)

[2]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

3-Nitrotolyl-3'-amidotolyl-4, 4'-disulfid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—S—C_6H_3.(NH_2)—CH_3$.

Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Disulfids; bei längerem Stehen der alkoholischen Rohlauge, wenn nötig nach Zusatz von wenig Wasser, scheidet es sich in feinen Nadeln ab. Zur Trennung von beigemischtem Disulfid krystallisiert man aus Alkohol um.

Das *Nitroamidodisulfid* krystallisiert in langen goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 161°; in Benzol, Chloroform und Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, schwer in Äther und in Benzin.

0,1484 g gaben 0,2992 CO_2 und 0,0564 H_2O.
0,1538 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.
0,1522 g „ 0,2324 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2S_2$	Gef.
C	54,90	54,99
H	4,58	4,35
N	9,15	9,07
S	20,91	20,97

Acetylverbindung. Mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Toluol umkrystallisiert. Feine hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 167°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1503 g gaben 0,2016 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3S_2$	Gef.
S	18,39	18,42

Spaltung des Nitroamidodisulfids in Nitro- und in Amidotolylmercaptan. Man erwärmt die Verbindung in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Alkali mit Natriumsulfid und führt die Mercaptane in die Methylsulfide über. Die alkalische Lösung wird mit Methylsulfat geschüttelt und dann mit viel Salzsäure versetzt. Die *Nitroverbindung* scheidet sich aus, während die *Amidoverbindung* in Lösung bleibt, sie wird mit Alkali in Freiheit gesetzt und kann mit Wasserdampf übergetrieben werden. Beide Verbindungen sind in der folgenden Abhandlung beschrieben worden.

Digitized by Google

3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid,

$CH_3—C_6H_3(NO_2)—SCl$.

Man verteilt das Disulfid in der 5—6fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff und leitet, ohne zu kühlen, so lange trocknes Chlor ein, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung bleibt gut verschlossen 12—15 Stunden bei 0° stehen, das Chlorid scheidet sich ab, es wird abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis zu 90 Proz. der berechneten, ein Aufarbeiten der Laugen lohnt nicht.

Das *Chlorid* krystallisiert aus heißem Benzin in schönen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 90°. In kaltem Benzin ist es schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol, Chloroform und Äther. Alkohol und Aceton lösen es unter Zersetzung.

0,1594 g gaben 0,1141 AgCl und 0,1810 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6NO_2SCl$	Gef.
Cl	17,44	17,70
S	15,72	15,58

Im Verhalten gleicht das *Nitrotolylschwefelchlorid* durchaus dem früher beschriebenen *Nitrophenylschwefelchlorid*, das Chlor ist in verschiedener Weise leicht austauschbar (vgl. die Einleitung).

In trocknem Zustand ist das Chlorid lange haltbar; in feuchter Luft wird es allmählich heller und die Krystalle verwittern. In Eisessiglösung mit Chlor behandelt, geht es in das schon erwähnte *Nitrotoluolsulfochlorid* über. Die Einwirkung von Alkali führt zur Bildung von *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (X), bzw. von *Sulfinsäure* (IX); als Zwischenprodukte dürften *Hydroxyd* und *Oxyd* (VIII und VI) auftreten.

Einwirkung von Methylalkohol. Wie bei dem *1,2-Nitrophenylschwefelchlorid*[1]) verläuft auch hier die Einwirkung von Methylalkohol je nach den Bedingungen verschieden. Genauer untersucht haben wir nur die Einwirkung von

[1]) Diese Annalen **391**, 66 (1912).

Digitized by Google

verdünntem Methylalkohol, welche zur Bildung von *Disulfid* und *3-Amidotoluol-4-sulfosäure* führt.

Man erhitzt 5 g Nitrotolylschwefelchlorid mit 50 ccm Methylalkohol und 15 ccm Wasser drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, läßt rasch abkühlen und filtriert das ausgeschiedene *Disulfid* ab. Beim längeren Stehen des braunroten Filtrats scheidet sich die *Amidosäure* neben etwas *Disulfid* in Krystallen aus, man kocht zur Entfernung des Disulfids mit Benzol und krystallisiert den Rückstand unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser um. Man erhält die *Amidosulfosäure* auf diese Weise in kleinen farblosen Nadeln, welche bei starkem Erhitzen verkohlen. Die Säure ist identisch mit der von Hayduck[1]) beschriebenen.

0,1523 g gaben 0,1911 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_9O_3NS$	Gef.
S	17,11	17,23

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in 3-Nitrotolyl-4-rhodanid (Formel XXV). Man löst 2 g Schwefelchlorid in 10 ccm Chloroform, setzt 2 g feingepulvertes Cyankalium zu, erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt nach und nach ein Gemisch von 3 ccm Chloroform mit 3 ccm Eisessig zufließen. Das Kochen wird noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt, dann dunstet man ab, verreibt den Rückstand mit Wasser, preßt ab und krystallisiert aus Benzin um.

Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 125°, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, weniger in Benzin.

0,1385 g gaben 0,1675 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2S$	Gef.
S	16,49	16,61

3-Nitrotolyl-4-schwefelbromid,

$CH_3—C_6H_3(NO_2)—SBr$.

Das Disulfid wird in der 5—6fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff verteilt und unter Schütteln langsam so

[1]) Diese Annalen **174**, 350 (1874).

Digitized by Google

lange Brom zugesetzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, beim Abkühlen und Stehen in der Kälte scheidet sich das Bromid in sehr guter Ausbeute ab; durch Umkrystallisieren aus Benzin wird es gereinigt.

Lange, orangegelbe, stark glänzende Nadeln von 95° Schmelzpunkt. In den Lösungsverhältnissen und im allgemeinen Verhalten gleicht es dem Chlorid.

0,1531 g gaben 0,1163 AgBr und 0,1454 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6O_2NSBr$	Gef.
Br	32,26	32,32
S	12,90	13,04

3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefeloxyd,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—O—S—C_6H_3.(NO_2)—CH_3$.

Das Chlorid wird in feingepulvertem Zustand mit der 10fachen Menge Wasser andauernd 4—5 Stunden geschüttelt; zur besseren Verteilung setzt man ausreichend Glasperlen zu. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Benzin wieder zur Abscheidung gebracht.

Das *Schwefeloxyd* bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver; es schmilzt unter vorheriger Schwarzfärbung bei 194°, löst sich leicht in Chloroform, heißem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und in Benzin.

0,1502 g gaben 0,2006 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_5N_2S_2$	Gef.
S	18,18	18,34

Das *Oxyd* zeigt ebenso wie die früher untersuchten Schwefeloxyde der Benzolreihe[1]) das Verhalten eines *Säureanhydrids*; bei Gegenwart von Alkohol löst es sich in Alkali und in Ammoniak mit tiefblauer Farbe auf. Die entstehenden Salze sind aber wenig beständig, sie zerfallen unter Bildung von *Disulfid* und der unten beschriebenen *Sulfinsäure*. Versetzt man die frisch bereitete möglichst wasserfreie alkoholische Lösung des Alkali-

[1]) Diese Annalen **391**, 67 u. **400**, 11 (1912 u. 1913).

Digitized by Google

salzes mit Salzsäure, so schlägt die tiefblaue Farbe in gelb um. Die Lösung enthält jetzt die freie Säure, sie wird auf Zusatz von Alkali wieder blau, doch scheidet sich immer etwas *Disulfid* aus. Phosphorpentachlorid führt das *Oxyd* wieder in das *Chlorid* über.

3-Nitrotolyl-4-methoxysulfid
(3-Nitrotolyl-4-sulfensäuremethylester),
$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—OCH_3$.

Das Schwefelchlorid wird in Äther gelöst, die berechneten Menge feingepulvertes Natriummethylat zugesetzt und so lange geschüttelt, bis die anfangs auftretende dunkle Färbung des Methylats wieder verschwunden ist, der Äther abgedunstet und der Rückstand wiederholt mit Petroläther ausgezogen, wobei etwas Disulfid ungelöst bleibt. Die Lösung wird mit Tierkohle erwärmt und dann langsam verdunsten gelassen, wobei sich das *Methoxysulfid* krystallisiert abscheidet. Die Ausbeute ist gering, da viel Disulfid als Nebenprodukt entsteht.

Das *Methoxysulfid* bildet derbe dunkelgelbe Krystalle vom Schmelzp. 71°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

In alkoholischer Lösung wird es durch Alkali leicht zersetzt; es tritt tiefblaue Färbung ein.

0,1263 g gaben 0,1485 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_9O_3NS$	Gef.
S	16,08	16,14

3,3'-Dinitrotolyl-4-4'disulfoxyd,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S(=O)(O=S)—C_6H_3.(NO_2)—CH_3$.

Das Disulfoxyd bildet sich neben Disulfid und Sulfinsäure bei der Einwirkung von Alkali auf das Schwefelchlorid, kann aber nur schwierig von dem Disulfid getrennt und rein dargestellt werden.

Man wendet die berechnete Menge von Alkali an und läßt die Einwirkung in der Wärme vor sich gehen. 4 g Schwefelchlorid werden mit 40 ccm Wasser auf 70

Digitized by Google

bis 80° erhitzt und unter gutem Schütteln in kleinen Anteilen 10 ccm 2n-Natronlauge zugesetzt, wobei vor jedem Zusatz so lange gewartet wird, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Ist alles Alkali eingetragen, so läßt man erkalten, filtriert, zieht den Rückstand zur Entfernung von unverändertem Schwefelchlorid mit Äther aus, löst in möglichst wenig heißem Eisessig und kühlt auf 30—35° ab, wobei sich ein Teil des *Disulfides* abscheidet, der sofort abgesaugt wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen und weiteren Abkühlen *Disulfoxyd* ab, dem aber noch *Disulfid* beigemengt ist. Durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von Benzin kann es zum Teil in dicken gelben Nadeln vom Schmelzp. 158° rein erhalten werden.

Die Reindarstellung des *Disulfoxydes* gelingt aber nicht immer; häufig erhält man einheitliche Krystalle vom konstanten Schmelzp. 138°, welche die Zusammensetzung eines *Monosulfoxyds*: $C_{14}H_{12}O_5N_2S_2$ haben. (Ber. S 18,18, gef. 18,35).

Ein solches *Monosulfoxyd* liegt aber nicht vor; es handelt sich hier lediglich um Mischkrystalle von *Disulfoxyd* mit *Disulfid*. Dieselben Krystalle bilden sich, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Verbindungen in heißem Eisessig löst und krystallisieren läßt. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Nadeln liegt bei 138°, und denselben Schmelzpunkt zeigt auch ein Gemisch dieser Krystalle mit dem vorhin beschriebenen.[1])

[1]) Auf die Bedeutung von Mischkrystallen aus ungleich zusammengesetzten Komponenten hat kürzlich O. Wallach hingewiesen [diese Annalen **403**, 75 (1914)]; er meint, derartige Mischkrystalle seien in der organischen Chemie kaum bekannt. Das trifft nicht zu; ich bin dieser Erscheinung mehrfach begegnet. Auch das *p,p'-Dinitrophenyldisulfoxyd* bildet mit dem zugehörigen *Disulfid* einheitliche Krystalle. Einen hierher gehörigen Fall, die Bildung von Mischkrystallen aus *Tetrachlor-β-ketonaphthalin* und *Hexachlor-β-ketohydronaphthalin*, habe ich schon vor längerer Zeit eingehend untersucht und beschrieben [Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1024 (1889)]. Th. Zincke.

Digitized by Google

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, bildet sich das *Disulfoxyd* neben dem *Nitrotolylschwefelchlorid* auch bei der Einwirkung von Chlor auf das in der folgenden Abhandlung beschriebenen *3-Nitrotolylmethylsulfid* in Chloroformlösung. Es entsteht nur in geringer Menge, kann aber so leicht rein erhalten werden.

Man löst das Nitrotolylmethylsulfid in gewöhnlichem Chloroform (2 g auf 10 ccm), sättigt mit Chlor und läßt unter Abschluß von Feuchtigkeit 24 Stunden stehen. Dann wird im Vakuum abgedunstet, der Rückstand zur Entfernung des Schwefelchlorids mit Äther ausgezogen und das ungelöst Gebliebene aus Benzol unter Zusatz von Benzin umkrystallisiert.

Das *Disulfoxyd* bildet hellgelbe, flache Krystallnadeln vom Schmelzp. 158°; in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Alkohol, Äther und Benzin.

0,1462 g gaben 0,1871 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$	Gef.
S	17,39	17,57

Mit Bromwasserstoff-Eisessig gibt das *Disulfoxyd* ein Perbromid, welches leicht Brom abgibt, aus Jodwasserstoff macht es Jod frei, beim Erhitzen mit Alkali zersetzt es sich unter Bildung von *Disulfid* und von *Sulfinsäure.*

3-Nitrotolyl-4-sulfinsäure,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—SO_2H$.

Das Schwefelchlorid wird mit 10 Tln. Wasser und 6—8 Tln. 2n-Natronlauge einige Stunden geschüttelt, das entstandene Disulfid abfiltriert, die alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten die Sulfinsäure als weiße krystallinische Masse, man preßt ab und krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von konz. Salzsäure um.

Digitized by Google

Die *Sulfinsäure* bildet fast farblose dünne Blättchen vom Schmelzp. 116°, bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung ein; in heißem Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, schwer löst sie sich in Äther und in Benzol.

0,1515 g gaben 0,1749 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_7O_4NS$	Gef.
S	15,92	15,85

Einwirkung von Ammoniak und von Methylaminen auf das Schwefelchlorid.

3-Nitrotolyl-4-schwefelamin,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S.NH_2$.

Das Schwefelchlorid wird in trocknem Äther gelöst und in diese Lösung so lange Ammoniak eingeleitet, bis es deutlich vorwaltet, der Äther dann abgedunstet, der Rückstand mit Wasser vom Salmiak befreit und nach dem Trocknen aus heißem Benzol unter Zusatz von Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Das *Schwefelamin* krystallisiert in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 147°; in Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1456 g gaben 0,1858 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_2S$	Gef.
S	17,39	17,52

Das *Amin* bildet keine Salze, konz. Salzsäure zersetzt es unter Rückbildung des *Schwefelchlorids*, verdünnte Säure führt es in das *Imin* über. Gegen *Acetanhydrid*, *Aceton* und *Benzaldehyd* verhält es sich wie ein primäres Amin.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Dicke, gelbe Prismen, bei 188° unter Zersetzung schmelzend; löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Äther und in Benzin.

Digitized by Google

0,1462 g gaben 0,1516 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_2S$	Gef.
S	14,16	14,26

Verbindung mit Benzaldehyd (Formel XII[I]). Man löst das Amin in möglichst wenig heißem Alkohol, setzt Benzaldehyd in geringem Überschuß zu, kocht einigemal auf, läßt erkalten und krystallisiert das Ausgeschiedene aus Alkohol um.

Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 146°, leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, weniger in kaltem.

0,1458 g gaben 0,1257 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2N_2S$	Gef.
S	11,76	11,84

Verbindung mit Aceton (Formel XIII). Das Amin wird mit 10 Tln. Aceton 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt zum Teil ab, der Rest wird durch Abdunsten des Acetons gewonnen. Zur Reinigung krystallisiert man aus Methylalkohol um.

Glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzp. 116°, außer Benzin in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1491 g gaben 0,1557 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2N_2S$	Gef.
S	14,29	14,31

3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefelimin,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—NH—S—C_6H_3(NO_2)—CH_3$.

Das Schwefelamin wird in Eisessig gelöst und die Lösung erhitzt. Das *Imin* scheidet sich bald in fahlgelben kleinen Nädelchen ab, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0,1439 g gaben 0,1927 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$	Gef.
S	18,23	18,39

Digitized by Google

3-Nitrotolyl-4-schwefelmethylamin,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—NH.CH_3$.

Man löst das Schwefelchlorid in Äther und schüttelt es mit der doppelten Menge einer 30 prozentigen Lösung von Methylamin etwa 10 Minuten gut durch. Der Äther wird abgedunstet und der Rückstand nach dem Festwerden und Auspressen in Äther gelöst, die 2—3 fache Menge Benzin zugesetzt und langsam abdunsten gelassen.

Schöne, dunkelgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 46°, außer in Benzin in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1519 g gaben 0,1817 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_2S$	Gef.
S	16,16	16,42

Konz. Salzsäure spaltet die Verbindung in Methylamin und das Schwefelchlorid; Eisessig führt es beim Erwärmen rasch in das entsprechende *Methylimin* über.

3,3'-Dinitrotolyl-4,4'-schwefelmethylimin,

$$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—N(CH_3)—S—C_6H_3(NO_2)—CH_3.$$

Man löst das Methylaminderivat in der 10 fachen Menge Eisessig und erhitzt; das *Imin* scheidet sich bald in kleinen gelben Schuppen ab, welche heiß abgesaugt werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 226° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1512 g gaben 0,1954 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2$	Gef.
S	17,53	17,83

3-Nitrotolyl-4-schwefeldimethylamin,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—N(CH_3)_2$.

Wird wie die Methylaminverbindung dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 76°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Methylalkohol und Benzin.

Digitized by Google

0,1489 g gaben 0,1662 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_2S$	Gef.
S	15,08	15,22

Einwirkung aromatischer Amine auf das Schwefelchlorid.

Die Reaktionen verlaufen hier in derselben Weise wie bei dem o-Nitrophenylschwefelchlorid.[1]) *Anilin, Toluidin, Methylanilin* geben Verbindungen, welche wie das Methylaminderivat durch konz. Salzsäure unter Rückbildung des Schwefelchlorids zersetzt werden. Auch mit *α-* und *β-Naphthylamin* entstehen derartige Verbindungen, außerdem lassen sich hier wirkliche *Sulfide* darstellen. Mit *tertiären aromatischen Aminen* bilden sich nur Sulfide.

3-Nitrotolyl-4-schwefelanilid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—NH.C_6H_5$.

Man löst das Schwefelchlorid in Äther und setzt unter gutem Kühlen die berechnete Menge Anilin (2 Mol.) zu, filtriert vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin ab und dunstet ein. Der anfangs ölige Rückstand wird nach dem Festwerden abgepreßt, in Chloroform gelöst und ausreichend Benzin zugesetzt.

Das Anilid bildet orangegelbe, derbe, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 91°, in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, weniger in Äther, schwer in Benzin.

0,1853 g gaben 17 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.
0,1506 g „ 0,1341 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_2N_2S$	Gef.
N	10,77	10,56
S	12,31	12,23

3-Nitrotolyl-4-schwefeltoluid (o und p).

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—NH.C_6H_4.CH_3$.

Beide Verbindungen werden wie das Anilid dargestellt und ebenso gereinigt. Die Lösungsverhältnisse sind bei beiden ziemlich die gleichen und entsprechen denen des Anilids.

[1]) Diese Annalen **391**, 78 (1912).

Digitized by Google

Das *o-Toluid* bildet braunrote Tafeln oder Blättchen vom Schmelzp. 140°.

0,1548 g gaben 0,1330 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
S	11,68	11,80

Das *p-Toluid* krystallisiert in derben Prismen von gelbbrauner Farbe. Schmelzp. 81°.

0,1560 g gaben 0,1344 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
S	11,68	11,83

3-Nitrotolyl-4-schwefelmethylanilid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—N(CH_3).C_6H_5$.

Wie das Anilid dargestellt und aus Benzin unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisiert.

Derbe honiggelbe Krystalle vom Schmelzp. 78°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Äther und Benzin.

0,1468 g gaben 0,1262 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
S	11,68	11,80

3-Nitrotolyl-4-schwefel-α-naphthalidid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—NH.C_{10}H_7$ (α).

Man löst das Schwefelchlorid in Benzol und setzt die berechnete Menge α-Naphthylamin (2 Mol.), gelöst in Benzol, hinzu, dunstet ab, zieht mit warmem Wasser aus und krystallisiert den Rückstand aus Chloroform-Benzin um.

Schöne, glänzende, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzin und Äther.

0,1522 g gaben 0,1152 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
S	10,32	10,43

Von konz. Salzsäure wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten.

Digitized by Google

3-Nitrotolyl-4-schwefel-β-naphthalidid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—NH.C_{10}H_7$ (β).

Ebenso wie die α-Verbindung dargestellt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Orangegelbe, kleine Nädelchen vom Schmelzp. 177°, weniger löslich als die α-Verbindung.

0,1525 g gaben 0,1165 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
S	10,32	10,49

Die Spaltung in *β-Naphthylamin* und *Schwefelchlorid* gelingt nicht leicht, man muß Eisessig-Salzsäure anwenden und erwärmen.

2,4-Di-3-nitrotolyl-α-aminonaphthylsulfid,

$2,4[CH_3(NO_2).C_6H_3S]_2C_{10}H_5.NH_2$ (α). (Formel XV).

Wir haben diese Verbindung in zwei Formen erhalten: in mussivgoldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 137° und in olivgrünen Nadeln vom Schmelzp. 174°. Durch Lösen in Eisessig und Animpfen lassen sich die Formen ineinander überführen, bisweilen auch durch einfaches Umkrystallisieren. Ausreichend aufgeklärt sind die hier obwaltenden Verhältnisse aber nicht.

Zur Darstellung kocht man in Eisessiglösung das oben beschriebene α-Naphthylamid 5 Minuten mit einem Mol. Nitrotolylschwefelchlorid. Oder einfacher, man löst molekulare Mengen von Schwefelchlorid und α-Naphthylamin in Eisessig und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt, das ausgeschiedene amorphe Produkt nach dem Trocknen mit Äther ausgezogen, der Äther abgedunstet und der Rückstand mit Eisessig angerieben, wodurch er allmählich krystallinisch wird. Nach dem Abwaschen wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält die oben beschriebenen Blättchen von 137° Schmelzp. Durch Kochen mit Alkohol, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig wurden sie in die Nädelchen vom Schmelzp. 174° übergeführt, die aber keineswegs stabil waren, sondern

Digitized by Google

beim Umkrystallisieren bisweilen wieder in die niedrigerschmelzende Form übergingen.

In den Lösungsverhältnissen sind beide Formen ziemlich gleich, die höher schmelzende ist etwas schwerer löslich. Benzol, Chloroform, heißer Eisessig löst ziemlich leicht, Alkohol, Äther, Benzin schwer.

0,1354 g (Schmelzp. 174°) gaben 0,1339 $BaSO_4$.
0,1457 g („ 137°) „ 0,1378 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_4N_2S_2$	Gef.	
S	13,42	13,58	12,99

Drei weitere Analysen der bei 137° schmelzenden Form haben kein besseres Resultat ergeben.

Zu den weiteren Versuchen diente die niedrigschmelzende Form. In Eisessiglösung gibt sie mit konz. Salzsäure ein Salz, das durch Wasser leicht zersetzt wird, sie läßt sich diazotieren und das Diazosalz gibt mit β-Naphthol einen roten Farbstoff.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 210°, leicht löslich in heißem Eisessig.

0,1493 g gaben 0,1360 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{26}H_{21}O_5N_2S_2$	Gef.
S	12,35	12,51

α-3-Nitrotolyl-β-aminonaphthylsulfid,

$CH_3(NO_2).C_6H_3—S—C_{10}H_6.NH_2(\beta)$.

Aus der unten beschriebenen gemischten Verbindung durch Abspaltung des einen schwefelhaltigen Restes erhalten.

Man erhitzt das Rohprodukt mit der sechsfachen Menge Eisessig und genügend konz. Salzsäure kurze Zeit zum Sieden; beim Abkühlen scheidet sich das Sulfid als salzsaures Salz aus, welches abfiltriert und durch Erwärmen mit Alkohol und etwas Ammoniak zerlegt wird. Man fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

Digitized by Google

Dicke, glänzende, orangerote Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 150°, ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

0,1501 g gaben 0,1129 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
S	10,32	10,33

Das *salzsaure Salz* bildet blaßgelbe Nadeln, durch Wasser wird es zersetzt, läßt sich aber leicht diazotieren und in Azofarbstoffe überführen.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig unter Zusatz von Methylalkohol umkristallisiert. Gelbe, glänzende, rhomboedrische Täfelchen von 136° Schmelzp. Leicht löslich in Eisessig.

0,0920 g gaben 0,0621 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3N_2S$	Gef.
S	9,09	9,27

Nitrotolylschwefelverbindung des Nitrotolyl-β-aminonaphthylsulfids.

$C\ NO_2).C_6H_3—S—C_{10}H_6—NH—S—C_6H_3(NO_2)CH_3$ (Formel XVI)

Man löst molekulare Mengen von β-Naphthylamin und Nitrotolylschwefelchlorid in Eisessig und erhitzt etwa 5 Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt, das ausgeschiedene amorphe Produkt in Äther gelöst, rasch abfiltriert und die Lösung stehen gelassen. Die Verbindung scheidet sich in gelbbraunen Krusten ab, die durch Umkrystallisieren aus Toluol unter Zusatz von Benzin gereinigt werden.

Gelbbraue warzige Krusten vom Schmelzp. 184°, löslich in Chloroform und in Benzol, schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzin.

0,1524 g gaben 0,1460 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_4N_2S_2$	Gef.
S	13,42	13,15

Konz. Salzsäure zersetzt die Verbindung, der an Stickstoff gebundene Schwefelrest wird abgespalten.

Digitized by Google

3-Nitrotolyl-4-dimethylaminophenylsulfid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Man löst das Nitroschwefelchlorid in 10 Tln. Benzol, setzt 1,5 Tle. Dimethylanilin zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, verdunstet das Benzol, wäscht die hinterbliebenen Krystalle erst mit Äther, dann mit Wasser und krystallisiert aus Chloroform-Benzin um.

Rote Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 176°, leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer in Äther und Benzin.

0,1512 g gaben 0,1235 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2N_2S$	Gef.
S	11,11	11,22

Mit Salzsäure gibt das Sulfid ein gelbes Salz, das durch Wasser oder Alkohol zersetzt wird.

Einwirkung von Phenolen auf das Schwefelchlorid.

Wie schon erwähnt wurde, bilden sich hier immer, wenn überhaupt Einwirkung stattfindet, Sulfide; der Schwefel bindet sich an Kohlenstoff.

3-Nitrotolyl-4-phenolsulfid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—C_6H_4.OH$ (p).

Man löst 2 g Schwefelchlorid in wenig Chloroform, setzt 1 g Phenol zu und läßt unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehen, dunstet das Chloroform ab, preßt aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Harte, dunkelgelbe Tafeln vom Schmelzp. 128°, löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzin. Alkali löst mit rotbrauner Farbe.

0,1442 g gaben 0,1307 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_3NS$	Gef.
S	12,16	12,45

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt, und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Derbe, schwefelgelbe Krystalle vom Schmelzp. 90°, löslich in Alkohol und in Benzol, schwer in Benzin.

Digitized by Google

0,1345 g gaben 0,1050 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_4NS$	Gef.
S	10,56	10,72

3-Nitrotolyl-4-α-naphtholsulfid,
$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—C_{10}H_6.OH\,(\alpha)$.

Man verfährt wie bei der Darstellung des Phenolderivats und krystallisiert aus Toluol unter Zusatz von Benzin um.

Bräunliche Warzen oder Krusten vom Schmelzp. 205°. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Äther und Benzin. In Alkali mit dunkelroter Farbe löslich. Die Lösung gibt mit Diazoniumchlorid einen roten Farbstoff.

0,1510 g gaben 0,1152 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_3NS$	Gef.
S	10,29	10,47

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 149°.

0,1396 g gaben 0,0896 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_4NS$	Gef.
S	9,07	8,81

3-Nitrotolyl-1-β-naphtholsulfid
$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—C_{10}H_6.OH\,(\beta)$.

Man löst 3 g Schwefelchlorid und 2,1 g β-Naphthol in Toluol und erhitzt auf dem Wasserbade bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufgehört hat, dunstet das Toluol ab und krystallisiert aus Toluol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle um.

Citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 129°, schwer löslich in Äther und Benzin, leichter in Benzol und heißem Eisessig. Alkali löst mit roter Farbe.

0,1515 g gaben 0,1147 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_3NS$	Gef.
S	10,29	10,39

Die Verbindung läßt sich nach bekannten Methoden leicht in den *Methyl-* und *Äthyläther* überführen.

Digitized by Google

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Toluol-Benzin umkrystallisiert. Blaßgelbe, derbe Krystalle vom Schmelzp. 124°.

0,1525 g gaben 0,1002 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_4NS$	Gef.
S	9,06	9,02

Einwirkung von Ketonen.

Wir haben vorläufig nur das Aceton- und das Acetophenonderivat untersucht. Doch entsteht auch mit Acetessigäther eine charakteristische Verbindung.

3-Nitrotolyl-4-acetonylsulfid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—CH_2—CO—CH_3$.

Man erhitzt das Schwefelchlorid mit 10 Tln. Aceton kurze Zeit zum Sieden, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um.

Intensiv gelbe Blättchen vom Schmelzp. 117°, leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Benzin. Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Alkali eine tiefrote Farbe an.

0,1525 g gaben 0,1559 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3NS$	Gef.
S	14,22	14,04

3-Nitrotolyl-4-acetophenylsulfid,

$CH_3—(NO_2).C_6H_3—S—CH_2—CO—C_6H_5$.

5 g Schwefelchlorid werden mit 3 g Acetophenon in Chloroformlösung so lange auf dem Wasser erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt, dann dunstet man ab und krystallisiert aus Benzol um.

Leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzp. 128°; ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Äther und Benzin.

0,1513 g gaben 0,1205 $BaSO_4$.

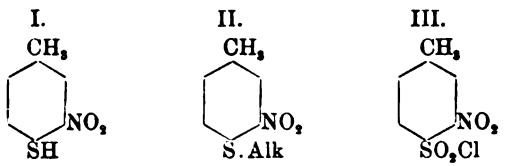
	Ber. für $C_{15}H_{13}O_3NS$	Cef.
S	11,15	10,94

Digitized by Google

II. Über 3-Nitrotolyl-4-mercaptan;

von *Th. Zincke* und *H. Röse.*

Im Anschluß an die vorhergehende Abhandlung teilen wir hier noch einige Versuche über Derivate des *3-Nitrotolyl-4-mercaptans* mit. Das Mercaptan (I) selbst konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden, da es sich leicht oxydiert. Wir haben es in das *Methyl-*, *Äthyl-* und *Benzylsulfid* (Formel II. Alk = CH_3, C_2H_5, $CH_2.C_6H_5$) übergeführt, und diese Verbindungen zunächst auf ihr Verhalten gegen Chlor untersucht. Nach den bisherigen Beobachtungen war beim Chlorieren in Chloroformlösung für das *Methylsulfid* der Übergang in eine gechlorte Verbindung — die Gruppe $S.CCl_3$ enthaltend — zu erwarten, für das *Benzylsulfid* dagegen Spaltung unter Bildung des zugehörigen *Arylschwefelchlorides*, während beim Chlorieren in Eisessiglösung bei allen drei Sulfiden Oxydation zum *Sulfochlorid* (III) eintreten konnte.



Das *3-Nitrotolyl-4-methylsulfid* zeigt nun Chlor gegenüber, je nach den Bedingungen, ein verschiedenes Verhalten, aber in ein gechlortes Derivat mit der Gruppe $S.CCl_3$ haben wir es nicht überführen können. Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen tritt leicht Abspaltung von CH_3 ein, die wohl auf dem Vorhandensein bzw. der Stellung der Nitrogruppe beruht.[1])

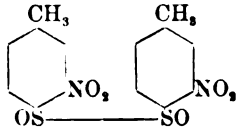
Läßt man die Einwirkung von Chlor in einer Lösung von käuflichem Chloroform vor sich gehen, so entsteht neben viel *Nitrotolylschwefelchlorid* in geringer

[1]) Das *1,4-Nitrophenylmethylsulfid* hat sich leicht in die Verbindung: $NO_2.C_6H_4$—S—CCl_3 überführen lassen. [Zincke und Jörg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3444 (1910)].

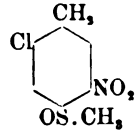
Digitized by Google

Menge das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene *Disulfoxyd* (IV), welches auf diese Weise leicht in reinem Zustand erhalten werden kann. Das Auftreten von Zwischenprodukten konnte nicht beobachtet werden.

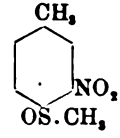
IV.



V.



VI.



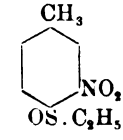
Die Bildung des Disulfoxyds steht jedenfalls im Zusammenhang mit den Spuren von Wasser, welche im käuflichen Chloroform enthalten sind. Bei einem zweiten Versuch wurde deshalb ein mit Wasser gesättigtes Chloroform angewendet. Das Resultat war aber nicht das erwartete; neben dem *Sulfochlorid* (III) wurde ein *gechlortes Sulfoxyd* erhalten, dem Formel V zukommen dürfte. Hier ist der Reaktionsverlauf zu verstehen; zunächst wird Addition von Chlor an das *Methylsulfid* eintreten, das entstehende *Perchlorid* aber sofort durch das vorhandene Wasser in das *Sulfoxyd* (VI) übergehen und dieses dann Chlor aufnehmen (vgl. unten). Das gleiche Resultat erhält man, wenn an Stelle von Wasser etwas Alkohol dem Chloroform zugesetzt wird.

Bei Anwendung von trocknem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel hat sich tatsächlich ein Chloradditionsprodukt abscheiden lassen, dem jedenfalls Formel VII zukommt. Es entspricht dem *Perbromid* (VIII), das durch Addition von Brom aus dem Methylsulfid entsteht, ist aber wenig beständig und verliert leicht Chlor. Wasser führt es sofort in das *Sulfoxyd* (VI) über; bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht unter Abspaltung der Methylgruppe Nitrotolylschwefelchlorid.

VII.

VIII.

IX.



Digitized by Google

In Eisessiglösung verläuft die Einwirkung von Chlor ziemlich glatt, als einzig faßbares Produkt entsteht das *Sulfochlorid* (III).

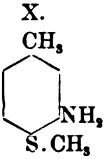
Das *3-Nitrotolyl-4-äthylsulfid* verhält sich im wesentlichen ebenso wie die Methylverbindung. In Tetrachlorkohlenstofflösung gibt es ein Chloradditionsprodukt, aus dem mit Wasser das entsprechende *Sulfoxyd* (IX) dargestellt werden kann. Bei weiterer Chlorierung bildet sich unter Abspaltung der Äthylgruppe das Arylschwefelchlorid neben kleinen Mengen des *Disulfoxyds* (IV).

Bei der *Benzylverbindung* haben wir dagegen ein Additionsprodukt nicht beobachten können; hier tritt sofort Spaltung unter Bildung des Schwefelchlorids ein.

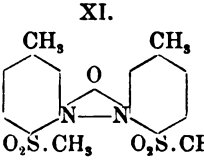
Das schon erwähnte *Nitrotolylmethylsulfoxyd* (VI) läßt sich auch durch Oxydation aus dem Sulfid darstellen, mit Bromwasserstoff geht es in das *Perbromid* (VIII) über; Chlor wirkt substituierend, es entsteht ein Monochlorderivat, identisch mit dem durch Chlorieren des Sulfids in feuchtem Chloroform erhaltenen.

Zinn und Salzsäure reduzieren das *Nitrotolylmethylsulfid* zur entsprechenden *Amidoverbindung* (X), welche sich im wesentlichen ebenso verhält, wie die isomere von Zincke und Rollhäuser untersuchte Verbindung.[1]) Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die Amidoverbindung oxydiert; es entsteht ein Körper, den wir, in Übereinstimmung mit früheren Annahmen[2]), als ein *Azoxyderivat* (XI) des Sulfons ansehen.

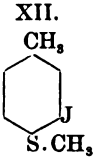
X.



XI.



XII.



Die *Acetylamidoverbindung* wird dagegen durch Wasserstoffsuperoxyd zum entsprechenden *Sulfoxyd* oxydiert.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1495 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 625 (1911).

Digitized by Google

Leicht läßt sich auch die Amidoverbindung mit Hilfe des Diazoniumsalzes in andere Verbindungen überführen, so z. B. in die *Jodverbindung* (Formel XII).

Experimenteller Teil.

3-Nitrotolyl-4-methylsulfid (Formel II).

Man erhitzt 16 g des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Disulfids mit 50 ccm Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden und setzt innerhalb 10—15 Minuten eine konz. wäßrige Lösung von 6 g krystallisiertem Natriumsulfid und 3,4 g Natriumhydroxyd in kleinen Anteilen hinzu. Die Reduktion tritt rasch ein, man kühlt ab, verdünnt mit 300 ccm Wasser, filtriert und schüttelt mit 15 g Methylsulfat, das nach und nach zugesetzt wird, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Das Methylsulfid scheidet sich ab, durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es gereinigt.[1])

Leuchtend gelbe, kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 77°, in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin. Mit Brom entsteht ein Additionsprodukt. Chromsäure oxydiert zum *Sulfoxyd* (vgl. unten).

0,1447 g gaben 0,1832 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_9O_2NS$	Gef.
S	17,49	17,38

Einwirkung von Chlor. Die eintretenden Reaktionen sind in der Einleitung ausreichend besprochen worden; wir geben hier nur das experimentell Wichtige.

Die Chlorierung in gewöhnlichem käuflichem Chloroform ist bereits in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben worden; in geringer Menge entsteht das *Di-*

[1]) Das bei der Reduktion entstehende Mercaptan haben wir nicht isolieren können. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet es sich ab, geht aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol rasch in das *Disulfid* über, welches sich in langen gelben Nadeln ausscheidet.

Digitized by Google

sulfoxyd dieser Reihe (Formel IV), in größerer das *Nitrotolylschwefelchlorid.*

Wendet man aber wasserhaltiges Chloroform an und sättigt dann mit Chlor, so erhält man *3-Nitrotolyl-4-sulfochlorid* und ein *gechlortes Nitrotolylmethylsulfoxyd* (Formel V).

2 g Nitrotolylmethylsulfid wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, das vorher mit Wasser geschüttelt war, noch 1—2 Tropfen Wasser zugefügt und dann Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt abdunsten, preßt ab und krystallisiert wiederholt aus wenig Benzol um.

Das *3-Nitrochlortolyl-4-methylsulfoxyd* krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 143°; es ist in Benzol und Eisessig ziemlich löslich, weniger in Benzin. Aus Jodwasserstoff macht die Verbindung Jod frei; mit Bromwasserstoff entsteht ein *Perbromid.*

Die gleiche Verbindung entsteht beim Chlorieren des *Sulfoxyds*, wodurch jeder Zweifel an ihrer Natur beseitigt wird.

0,1482 g gaben 0,0912 AgCl und 0,1486 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_6O_3NSCl$	Gef.
Cl	15,20	15,21
S	13,70	13,77

Das zweite Produkt von der Chlorierung des Methylsulfids — das *Sulfochlorid* — ist in der Benzolrohlauge enthalten und kann leicht gereinigt werden. Die gleichen Verbindungen entstehen, wenn dem Chloroform vor dem Chlorieren an Stelle von Wasser etwas Alkohol zugesetzt wird.

Verwendet man als Lösungsmittel für das Methylsulfid trocknes *Kohlenstofftetrachlorid*, so erhält man als Hauptprodukt eine Verbindung, die ihrem Verhalten nach das dem Perbromid entsprechende *Perchlorid* (Formel VII) sein muß.

Man löst 2 g Nitrotolylmethylsulfid in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff, kühlt ab und leitet trocknes Chlor ein, sofort scheidet sich ein krystallinischer gelber Körper aus, der, sobald Chlor im Überschuß vorhanden ist, ab-

Digitized by Google

gesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wird. Dieses *Perchlorid* ist wenig beständig, es gibt leicht Chlor ab und ist namentlich gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, wir haben es nicht analysieren können. Bringt man es mit Wasser zusammen, so tritt sofort Zersetzung ein. Salzsäure wird frei und es entsteht das unten beschriebene *Nitrotolylmethylsulfoxyd.*

Chloriert man das Nitrotolylmethylsulfid in Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser, so geht es in das *Nitrotolylsulfochlorid* über, welches auf diese Weise leicht dargestellt werden kann.

3-Nitrotolyl-4-äthylsulfid (Formel II).

In derselben Weise dargestellt wie das Methylsulfid und aus Benzin umkrystallisiert.

Leuchtend gelbe, glänzende feine Nadeln vom Schmelzpunkt 52°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, weniger in Benzin.

0,1478 g gaben 0,1757 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{11}O_2NS$	Gef.
S	16,24	16,31

Einwirkung von Chlor. Gegen Chlor verhält sich das Äthylsulfid im wesentlichen wie die Methylverbindung. In käuflichem Chloroform chloriert, erhält man neben *Disulfoxyd* hauptsächlich *Nitrotolylschwefelchlorid.* In Tetrachlorkohlenstofflösung bildet sich zunächst das Additionsprodukt, welches sich in dünnen, gelblichen Blättchen ausscheidet, durch Wasser wird es in das entsprechende *Äthylsulfoxyd* übergeführt. Läßt man die Einwirkung des Chlors weiter gehen, so wird das Äthyl abgespalten; man erhält, wie bei dem Methylsulfid, kleine Mengen des *Disulfoxyds* neben *Nitrotolylschwefelchlorid.*

3-Nitrotolyl-4-methylsulfidperbromid (Formel VIII).

Man löst das Nitrotolylmethylsulfid in Tetrachlorkohlenstoff und setzt Brom in geringem Überschuß zu; das Perbromid scheidet sich in orangefarbenen Nadeln

Digitized by Google

ab. Leicht entsteht es auch aus dem *Sulfoxyd*, wenn dieses mit Eisessig-Bromwasserstoff angerieben wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Brom wird es gereinigt.

Das *Perbromid* bildet glänzende, breite orangerote Nadeln; beim Erwärmen oder längerem Stehen verliert es Brom, ebenso beim Kochen mit Eisessig; es wird das Sulfid zurückgebildet. Mit Wasser in Berührung geht es in das *Sulfoxyd* über.

0,1605 g gaben 0,1721 AgBr und 0,0862 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_9O_2NSBr_2$	Gef.
Br	46,65	45,62
S	9,33	9,09

3-Nitrotolyl-4-methylsulfoxyd (Formel XI).

Das Sulfoxyd kann aus dem oben beschriebenen *Perchlorid* bzw. dem *Perbromid* durch Behandeln mit Wasser dargestellt werden; auch durch Oxydation des Sulfids läßt es sich erhalten.

Man löst 2 g Nitrotolylmethylsulfid in Eisessig und setzt langsam eine Lösung von 1,1 g Kaliumdichromat in 6 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich und wird schließlich grün. Man verdampft auf die Hälfte, setzt etwa das gleiche Volum Wasser zu, filtriert und läßt längere Zeit stehen; das Sulfoxyd scheidet sich zum Teil ab, der Rest kann durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen werden. Ausbeute 50—70 Proz. der berechneten.

Das *Sulfoxyd* krystallisiert aus Benzol-Benzin in gelben Nadeln vom Schmelzp. 105°; in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig geht es in das Perbromid über.

0,1478 g gaben 0,1756 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_9O_3NS$	Gef.
S	16,10	16,31

Wird das *Sulfoxyd* in Tetrachlorkohlenstofflösung

Digitized by Google

mit Chlor behandelt, so geht es in das schon erwähnte Chlorderivat über.

3-Nitrotolyl-4-äthylsulfoxyd (Formel IX).

Aus dem oben beschriebenen Perchlorid des Äthylsulfids durch Behandeln mit Wasser dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert.

Hellgelbe kurze Prismen vom Schmelzp. 72°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Beim Behandeln mit Bromwasserstoff geht es in das entsprechende *Perbromid* über, das aber nicht weiter untersucht worden ist.

0,1537 g gaben 0,1693 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3NS$	Gef.
S	15,04	15,12

3-Nitrotoluol-4-sulfochlorid (Formel III).

Das Sulfochlorid kann aus dem *Methylsulfid* und dem *Disulfid* (vgl. die vorhergehende Abhandlung) durch Chlorieren in Eisessiglösung dargestellt werden.

2 g Methylsulfid werden mit 10 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser übergossen und, ohne zu kühlen, Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich und beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen Sulfochlorids in farblosen Krystallen aus. Den Rest erhält man beim Abdunsten. Zur Reinigung wird aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Ausbeute gut.

In ähnlicher Weise verfährt man bei Anwendung des Disulfids.

Das *Sulfochlorid* bildet große farblose Krystalle vom Schmelzp. 98—99; in Benzol, Cloroform ist es ziemlich löslich, schwer in Benzin.

0,1511 g gaben 0,0918 AgCl.
0,1534 g „ 0,1543 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6O_4SCl$	Gef.
Cl	15,07	15,02
S	13,59	13,81

Digitized by Google

Das *Sulfamid*, durch vorsichtiges Erhitzen mit trocknem kohlensaurem Ammon dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet farblose dünne Blättchen vom Schmelzp. 170°. (Ber. S 14,81; gef. 14,70).

Das *Sulfanilid* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 129°. (Ber. S 10,96; gef. 11,01.)

3-Amidotolyl-4-methylsulfid (Formel X).

10 g Nitrotolylmethylsulfid werden mit 50 ccm Alkohol und 20 g Zinn auf dem Wasserbade erhitzt und nach und nach so lange konz. Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung vollständig farblos geworden ist. Man übersättigt dann mit Natronlauge und treibt die Aminoverbindung mit Wasserdampf über, nimmt sie mit Äther auf, trocknet mit Ätzkali, destilliert den Äther ab und reinigt durch Destillation im luftverdünnten Raum.

Das *3-Amidotolyl-4-methylsulfid* bildet ein fast farbloses Öl von schwachem Geruch; bei 0° erstarrt es zu feinen Nädelchen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Unter 20 mm Druck siedet es bei 130°.

0,1613 g gaben 0,2471 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{11}NS$	Gef.
S	20,93	21,03

Das *salzsaure Salz* ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich, aus heißer verdünnter Salzsäure krystallisiert es in langen, wasserhellen Nadeln, welche beim Erhitzen sublimieren; es läßt sich leicht diazotieren und so in andere Verbindungen überführen.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzin-Benzol umkrystallisiert. Lange, feine, verfilzte weiße Nadeln vom Schmelzp. 114°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin.

0,1524 g gaben 0,1814 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{13}ONS$	Cef.
S	16,41	16,34

Digitized by Google

Wassersuperoxyd oxydiert die Acetylverbindung zum *Sulfoxyd*, Chlor führt in eine gechlorte Verbindung über, welche jedenfalls die Gruppe S—CCl_3 enthält.[1])

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd. Überführung in eine Azoxyverbindung (Formel XI). 2 g Amidotolylmethylsulfid werden in 8 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Wasser 8 ccm Perhydrol zugesetzt. Die Mischung bleibt zunächst 24 Stunden unter Wasserkühlung stehen, dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur: sie färbt sich allmählich dunkel und scheidet einen gelbbraunen Körper ab. Nach 3—4 Wochen ist die Reaktion beendet, man saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um. Ausbeute etwa 40 Proz. der berechneten.

Kleine, glänzende, bräunlich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 254°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1551 g gaben 0,2853 CO_2 und 0,0672 H_2O.
0,1527 g „ 0,1847 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$	Gef.
C	50,23	50,16
H	4,74	4,85
S	16,77	16,61

3-Jodtolyl-4-methylsulfid (Formel XII).

Man löst 10 g der Amidoverbindung mit 100 ccm Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure, diazotiert unter guter Kühlung, läßt die Diazolösung zu einer Lösung von 45 g Jodkalium in 100 ccm Wasser zufließen, erhitzt einige Zeit auf 40—50° und dann noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumbisulfit entfernt, die Jodverbindung mit Wasserdampf überdestilliert, mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Alkali geschüttelt, getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers der Rückstand im luftverdünnten Raum destilliert.

---

[1]) Vgl. die Dissertation Marburg 1912, S. 72 u. 73.

Digitized by Google

Gelbliches Öl von schwachem Geruch, unter 17 mm Druck bei 153—154° siedend, leicht löslich in Alkohol Äther, Benzol.

0,1497 g gaben 0,1336 AgJ und 0,1316 $BaSO_4$.

	Ber. für C_8H_9SJ	Gef.
J	48,11	48,23
S	12,12	12,07

Mit Brom bildet die Jodverbindung ein in derben orangeroten Nadeln sich ausscheidendes *Perbromid*; konz. Salpetersäure oxydiert sie zu einem *Nitrojodsulfoxyd*.[1])

Über die Zahl der Isomeren bei merotropen und desmotropen Verbindungen.

[Sechste Abhandlung].

Die isomeren Formen des Formylphenylessigesters;[2])

von *Arthur Michael*.

(Eingelaufen am 6. Juli 1914).

In seiner letzten Mitteilung über Formylphenylessigester vertritt W. Wislicenus[3]) die Ansicht, daß neben der flüssigen (α-)Form noch zwei andere Modifikationen existieren, nämlich die bei etwa 100° schmelzende (γ-)Form und eine Form, die nur in alkoholischer Lösung besteht, da sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in das flüssige Derivat übergeht. Die früher als selbständig angesehene, bei etwa 70° schmelzende Modifikation wird

[1]) Dissertation S. 76.

[2]) Diese Annalen **391**, 238 u. 275 (1912).

[3]) Diese Annalen **389**, 265 (1912).

Digitized by Google

als ein Gemisch, oder Molekularverbindung, der α- und γ-Form aufgefaßt, wie auch das in meiner vorläufigen Mitteilung erwähnte, bei etwa 50° schmelzende Produkt, in welchem die flüssige Form in noch stärkerem Maße vorhanden sein soll. Die Gründe, welche Wislicenus bewogen haben, die unter 100° schmelzenden Präparate als Gemische der flüssigen und der γ-Form anzusehen, sind erstens, daß sie durch Behandlung mit gewissen Lösungsmitteln z. T. in Lösung übergehen, unter Zurücklassung eines höher schmelzenden Rückstandes, und zweitens, daß sich „kleinere Mengen der öligen α-Form mit der γ-Form zu einem völlig trocken erscheinenden Gemisch verbinden lassen, dessen Schmelzpunkt herabgedrückt ist".[1]) So z. B. lieferte ein Gemenge von etwa 1 Tl. α- und 5 Tln. γ-Derivat ein trocknes Pulver, das die Eisenchloridreaktion auf α-Form zeigte und bei 80—85° unscharf schmolz; nach dem Decken mit Benzol wurde es bei 82—83° flüssig und färbte sich dann mit Eisenchloridlösung kaum mehr. Ähnliche Versuche sind schon in der von Börner[2]), unter Wislicenus' Leitung, ausgeführten Untersuchung beschrieben worden. So entstand z. B. durch Zusammenreiben von 1 Tl. α-Ester mit 3 Tln. γ-Ester (Schmelzp. 92°) ein „fast trocknes", weißes Pulver, das nach Abpressen auf Ton bei (66°) 72—76°[3]) und nach der Behandlung mit Benzol bei 75—77° schmolz; als 1 Tl. des flüssigen auf 5 Tle. des festen Esters in gleicher Weise verarbeitet wurde, schmolz das Produkt zu 75—83°; nach Waschen mit Benzol bei 82—83°, und zeigte dann keine Eisenchloridreaktion.

Vor der Beschreibung meiner Versuche über Gemische des α- und γ-Esters sollen einige Beobachtungen über die Eisenchloridreaktion des γ-Esters mitgeteilt

---

[1]) a. a. O. S. 284.

[2]) Dissert. Würzburg. 1899, S. 73.

[3]) Die eingeklammerte Zahl bedeutet den Erweichungspunkt. Vgl. diese Annalen **391**, 243 (1912) Fußnote.

Digitized by Google

werden. Nach Wislicenus[1]) zeigt auch diese Modifikation eine eigene, tief und rein blaue, allerdings sehr vergängliche Färbung; sie tritt aber nur dann auf, wenn man eine kleine Menge des Präparats mit ganz wenig kaltem, absolutem Alkohol rasch verreibt und dann ohne Zeitverlust einen Tropfen kaum noch gelbliche Eisenchloridlösung hinzufügt. Bei den folgenden Versuchen wurden zwei Tropfen absoluten Alkohols zu wenig der Substanz auf einem Porzellanteller hinzugefügt, und das Gemisch sofort mit einem sehr dünnen Glasstab durchgerührt, der vorher in die „kaum noch gelbliche Eisenchloridlösung" hineingetaucht wurde. Auf diese Weise entsteht eine schwach blauviolette Färbung, die nach kurzer Zeit verblaßt. Die früher beobachtete schwach grünliche Färbung mit den festen Esterpräparaten scheint eine Mischfarbe zu sein, und die eigne Färbung des γ-Derivats wurde deshalb übersehen, weil sie durch die gelbe Farbe der zu konzentriert angewandten Eisenlösung verdeckt wurde. Zur Ausführung der Mischungsversuche der flüssigen und der γ-Form wurde ein wenig des festen Esters in sehr fein gepulvertem Zustande in einem kleinen abgekühlten Achatmörser aufgehäuft, der flüssige Ester in die Mitte des Pulvers hineingetropft und das Gemisch zunächst mit einem Platindraht, dann mit einem kalten Pistill möglichst innig zusammengerieben. Es zeigte sich, selbst bei Gemischen, die nur 10 Proz. an flüssigem Derivat enthielten, daß man das Zusammenreiben mit dem Draht und Pistill mehrmals wiederholen muß, um völlig innige Mischungen zu erzielen. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in offenen, etwa 1,5 mm weiten Röhrchen ausgeführt.

I. 40 Proz. α-Ester und 60 Proz. γ-Ester gaben ein so teigartiges Gemisch, daß es nicht zur innigen Mischung gebracht werden konnte. Auch beim Schmelzen verhielt es sich wie ein Gemisch, indem die im öligen Teil der

[1]) Diese Annalen **389**, 279 (1912).

Digitized by Google

Masse suspendierte feste Substanz zwischen 52—92° schmolz; mit Eisenchloridlösung zeigte es eine fast so starke Färbung wie der flüssige Ester. Nach einer Stunde Stehen im Exsiccator wurde das Gemisch auf Ton wiederholt mit Petroläther (45—50°) gedeckt; der weiße Rückstand schmolz nun bei 97—102° (8 Min.) und gab nur die Eisenchloridreaktion auf γ-Ester. Eine Wiederholung des Versuches mit 37 Proz. α-Ester im Gemische führte zu den gleichen Resultaten.

II. Eine aus 20 Proz. der flüssigen und 80 Proz. der γ-Form bestehenden Mischung konnte zwar ziemlich innig zusammengerieben werden, sie war aber schwach gelblich gefärbt und auch deutlich teigartig. Mit Eisenchloridlösung gab sie eine starke Reaktion auf α-Ester und beim Zusammendrücken mit einem Stäbchen im Schmelzröhrchen konnte man deutlich, besonders am oberen Teil der Masse, Zeichen einer Erweichung bemerken, die schon beim gelinden Erwärmen zunahm. Der feste Anteil schmolz in der Hauptsache bei 85—95° (12 Min.); eine Probe des angewandten γ-Esters bei (96°) 98—101°. Nach 12stündigem Stehen im Vakuumexsiccator und im Eisschrank schmolz das Gemisch bei 82—94° (9 Min.), zeigte jedoch Erweichung bei viel niedrigerer Temperatur; nach 2 Tagen schmolz es bei (60°) 80—94°, aber nach dem Decken mit Petroläther bei 94—100°, und nun zeigte es nicht mehr die Eisenchloridreaktion auf α-Ester.

III. Ein Gemisch von 12 Proz. α- und 88 Proz γ-Ester ballte beim Zusammenreiben zusammen und die Masse mußte mehrmals mit Platindraht und Pistill vermischt werden, um eine innige Mischung zu erzielen. Das Gemisch war schwach gelblich und noch deutlich ölig. Nach $^1/_2$ Stunde Stehens im Exsiccator wurde eine Probe mit Petroläther ausgewaschen und diese, sowie auch das ursprüngliche Gemisch, gegen Eisenchlorid und auf den Schmelzpunkt geprüft. Mit Eisenchloridlösung zeigte der reine γ-Ester, sowie die ausgewaschene Probe

Digitized by Google

eine blauviolette, leicht vergängliche Färbung, während das Gemisch die Gegenwart von α-Ester durch eine rötlich violette, intensivere und dauernde Färbung anzeigte. Das Gemisch schmolz bei 94—101° (11 Min.), es war aber deutlich eine Erweichung schon bei 30° bemerkbar, die mit steigender Temperatur zunächst zunahm, dann aber wurde die zusammengeschrumpfte Masse fester, was, wie es scheint, durch Verflüchtigung des flüssigen Esters bedingt wird. Der γ-Ester und die ausgewaschene Probe schmolzen bei 98—102°. Nach 2 Wochen Stehens im Exsiccator und im Eisschrank schmolz das Gemisch bei 94—102° (9 Min.), verhielt sich aber beim Erhitzen wie im frisch dargestellten Zustande.

IV. Ein 9 prozentiges Gemisch an α-Ester zeigte das gleiche Verhalten wie das Gemisch im Versuch III. Nach 2 Stunden Stehens im Exsiccator wurde es mit dem gleichen Gewichte an γ-Ester verrieben. Das ölige Aussehen bei diesem, nur 4,5 Proz. α-Ester enthaltenen Gemisch war eben noch bemerklich, und eine deutliche Eisenreaktion auf α-Ester konnte noch konstatiert werden; es schmolz bei (75°) 89—95° (12 Min.), während eine mit Petroläther ausgewaschene Probe, sowie der angewandte γ-Ester, bei (90°) 95—98 flüssig wurden.

V. Es wurde eine Mischung von 30 Proz. α- und 70 Proz. γ-Ester hergestellt und dann durch Zusatz von festem Ester der Gehalt an der flüssigen Modifikation auf 15 Proz., 10 Proz. und 5 Proz. vermindert. Das 30 prozentige Gemisch war teigig und gab mit Eisenchloridlösung fast eine gleich starke Reaktion wie reiner α-Ester; der Gehalt an dieser Verbindung war auf diese Weise auch im 5 prozentigen Gemisch noch deutlich zu erkennen. Der Schmelzpunkt des reinen γ-Esters und die der 15, 10 und 5 prozentigen Gemische lagen (9 Min.) bei (95°) 99—103°, (45°) 91—98°, (50°) 93—100° und (80°) 95 - 101°. Die Proben wurden in mit Chromsäuremischung behandelte und sorgfältig gereinigte Röhrchen aus Jenenser Verbrennungsglas gebracht, zugekorkt und

Digitized by Google

im Exsiccator im Eisschrank aufbewahrt. Nach einem Tage schmolz das 30 prozentige Gemisch zwischen 65 bis 90°, indessen ist hervorzuheben, daß es schon beim Zusammendrücken im Schmelzpunktröhrchen die Anwesenheit des flüssigen Esters anzeigte und während des Erhitzens nicht fest wurde. Die 15, 10 und 5 prozentigen Mischungen schmolzen (10 Min.) bei 92—96°, 93—98° und 96—101°; bei diesen Proben fand zunächst Erweichung bei niedrigerer Temperatur statt, und zwar im Verhältnis zum Gehalt an α-Ester, dann wurden die Massen fester, und bei allen Proben war der Gehalt an flüssigem Ester durch die Eisenchloridreaktion nachweisbar. Nach 3 Tagen schmolzen die Gemische bei 55—93°, 89—95°, 90—97° und 92—100° und zeigten während des Erhitzens sowie in ihrem Verhalten gegen Eisenchloridlösung die gleichen Erscheinungen wie vorher. Aus diesen Resultaten geht hervor, daß schon ein Zusatz von 5 % α-Ester zum γ-Ester genügend ist, um das Vorhandensein der flüssigen Modifikation durch das Aussehen des Gemisches, Verhalten beim Erhitzen, den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaktion erkennen zu lassen. Ferner, daß durch Extrahieren von Gemischen der Ester mittelst Petroläther der α-Ester entfernt werden kann. Selbst nach mehrtägigem Stehen ist die Gegenwart des flüssigen Esters auf die oben angegebene Weise nachzuweisen. Daß nach dessen Entfernung der Schmelzpunkt des Rückstandes unter den des γ-Esters herabgedrückt wird, hat seinen Grund in der Eigenschaft des α-Esters, beim Stehen, und zwar besonders leicht in Gegenwart von festem Ester, in ein Gemisch von β-Ester (Schmelzp. 40°) und γ-Ester überzugehen. Auch die Tatsache, daß man[1]) durch Digerieren eines bei etwa 50° schmelzenden Gemisches der beiden festen Ester mit Petroläther dessen Schmelzpunkt wesentlich erhöhen kann, ist kein Beweis für die Gegenwart des α-Esters, denn bei dieser Behand-

[1]) Wislicenus, diese Annalen 389, 281 (1912); Michael und Fuller, a. a. O. 391, 282 (1912).

Digitized by Google

lung geht der β-Ester in die in dem Solvens lösliche flüssige Verbindung über. Dagegen gelang es auf keine Weise aus reinem β-Ester (Schmelzp. etwa 40°) einen höher schmelzenden, unlöslichen Rückstand zu isolieren.[1]) Es stehen somit die oben beschriebenen Versuche über das Verhalten von Mischungen des α- und γ-Esters im Widerspruch mit den Angaben von Wislicenus und Börner, sowie mit der Annahme des ersteren, daß die β-Verbindung eine Mischung von α- und γ-Ester sei. Auch das verschiedene Verhalten der α- und β-Modifikation gegen gewisse Lösungsmittel stimmt nicht zu einer solchen Annahme, so bleibt z. B. in Lösungen von Bromoform und Trichloräthylen der α-Ester unverändert, während der γ-Ester schon nach kurzem Stehen zum größten Teil in γ-Ester übergeht.[2])

Nach den letzten Ansichten von W. Wislicenus[3]) wird im α-Ester die Formylgruppe und im γ-Ester die Carbäthoxylgruppe enolisiert, während die alkoholische Lösung ein „reines" Aldoderivat enthält:

$CH(OH)$	$C(OC_2H_5)OH$	CHO
$\parallel$	$\parallel$	$\vert$
$C(C_6H_5)COOC_2H_5$	$C(C_6H_5)CHO$	$HC(C_6H_5)COOC_2H_5$
α-Form	γ-Form	Aldoform

Das Bestehen einer besonderen, nur in Alkohol existierenden Form des Formylphenylessigesters, die Brühl[4]) deshalb annahm, weil der sich darin vorfindende Körper nach spektrochemischen Bestimmungen angeblich keine Äthylenbindung enthalten sollte, ist nach den Versuchen von Michael und Fuller[5]) nicht aufrecht zu erhalten. Danach ist nämlich anzunehmen, daß in alkoholischer Lösung alle Formen des Formylphenylessigesters sich zu einem, aus dem α-Derivat und dem Lösungsmittel

---

[1]) Michael und Fuller, diese Annalen **391**, 283 (1912).
[2]) Michael ung Fuller, a. a. O. S. 278.
[3]) Diese Annalen **389**, 270, (1912).
[4]) Zeitschr. phys. Chem. **34**. 61 (1900).
[5]) Diese Annalen **391**, 279 (1912).

Digitized by Google

bestehenden lockeren Additionsprodukte vereinigen, das schon beim Abdunsten des Solvens im Vakuum in α-Ester und Alkohol zerfällt. Da nun anzunehmen ist, daß die Addition des Alkohols sich an der Äthylenbindung der Verbindung vollzieht, so sollte eine solche Lösung tatsächlich das von Brühl beobachtete aber anders gedeutete spektrochemische Verhalten zeigen.

Ebensowenig sind die letzten Versuche von Wislicenus[1]) beweisend für die Existenz der neuen Form. Dieser Forscher bereitete zwei Lösungen des α-Esters von gleicher Konzentration, die eine in Methylalkohol, die andere in Benzol. Nach 2 Tagen wurde Benzol und Alkohol so hinzugefügt, daß die Lösungen sich nun in Konzentration und Lösungsmittel nicht mehr unterschieden. Beim Schütteln der Lösungen mit fuchsinschwefliger Säure war die Benzolschicht der methylalkoholischen Lösung nach kurzer Zeit intensiv blau gefärbt, während bei der andern Probe nur eine schwach rotviolette Färbung auftrat. Bei Benzol unterliegt die α-Form keiner Änderung, dagegen verbindet sie sich mit Methylalkohol zu dem lockeren Additionsprodukte, das wahrscheinlich die leicht in die Formylgruppe und den Alkohol zerfallende $-CH(OC_2H_5)OH$-Gruppe enthält. Da nun sehr wahrscheinlich ist, daß eine solche Verbindung unter dem Einfluß eines Reagens auf Aldehyde sofort die Aldehydreaktion zeigen würde, liegt somit in dem verschiedenen Verhalten der Benzol- und Alkohollösungen gegen fuchsinschweflige Säure kein Beweis für die Existenz einer neuen Form des Formylphenylessigesters. Die allgemein angenommene Oxymethylenstruktur des α-Esters ist wohl als festgestellt anzusehen[2]); dagegen liegen schwerwiegende Gründe gegen die neue von Wislicenus vorgeschlagene Formel vor. Die wichtigsten Gründe, welche Wislicenus[3]) bewogen haben, diese

[1]) Diese Annalen **389**, 288 (1912).

[2]) Michael und Fuller, diese Annalen **391**, 279 (1912).

[3]) Diese Annalen **389**, 271 (1912).

Digitized by Google

Struktur anzunehmen, sind: Erstens, die spektrochemischen Untersuchungen Brühls, die auf die Anwesenheit einer Äthylenbindung in dem Körper hinzuweisen scheinen, zweitens, daß eine Enolisierung der Carbäthoxylgruppe, wie sie jetzt für die γ-Form angenommen wird, in der chemischen Literatur nichts Neues ist[1]), drittens die „weitgehende Analogie zwischen den Isomerieverhältnissen der Formylphenylessigester und Formyldesoxybenzoine und endlich bestimmend das Verhalten der γ-Form gegen *fuchsinschweflige Säure*, womit dieselbe sehr viel rascher eine Färbung gibt als die α-Form".

Nach neueren Untersuchungen existiert von gewissen Verbindungen eine größere Anzahl von Isomeren, als die Struktur- und Raumtheorie voraussehen läßt. Solche Körper zeichnen sich durch die auffallende Leichtigkeit aus, mit der sie unter dem Einfluß physikalischer und schwacher chemischer Kräfte Änderungen und gegenseitige Isomerisierung erleiden. Nach den Untersuchungen von Michael und Michael und Fuller gehören die drei Formen des Formylphenylessigesters zu dieser Körperklasse, und zwar sind sie alle als Enolderivate anzusehen. Hiermit in Übereinstimmung sind die optischen Resultate Brühls, wonach die flüssige Modifikation, sowie ein bei etwa 70° schmelzendes Präparat, d. h. ein Gemisch der β- und γ-Formen, eine Äthylenbindung enthalten.

Als Stütze der Ansicht, daß die Enolisierung der Carbäthoxylgruppe eine bekannte Erscheinung ist, führt Wislicenus eine Arbeit von Guthzeit über α-Carboxyglutaconsäureäthylester an[2]), nach welcher zwei desmotrope Formen dieser Verbindung existieren sollen, nicht aber eine spätere Arbeit desselben Autors[3]), wo gezeigt wird, daß es sich dabei nicht um Desmotropie, sondern um

[1]) Diese Annalen **389**, S. 270.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2750 (1898).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 675 (1901).

Digitized by Google

Polymetrie handelt. Aus der Eigenschaft des Esters, sich mit alkoholischem Eisenchlorid zu färben, hat man allerdings geschlossen, daß er zum Teil aus dem desmotropen Enolderivate besteht, aber für diesen Schluß liegt bis jetzt kein zwingender Grund vor, da, wenn bei einer neutralen Verbindung das Hindernis zur Bildung von Metallderivaten der sauren Form gering ist, eine Enolisierung schon durch Eisenchlorid selbst unter gleichzeitiger Salzbildung bewirkt werden kann.

Gerade in der Carbäthoxylgruppe liegt eine Formulierung vor, die nur geringe Neigung zur Enolisierung zeigt, was wohl mit dem ziemlich weitgehenden Ausgleich der freien chemischen Energie seiner Carbonylgruppe und mit dem salzartigen Typus der Gruppe zusammenhängt. In dem Carboxyglutaconsäureester kommen nun zwei solche Gruppen, sowie die enolisierende $H_5C_2OOC—CH=CH$-Gruppe vor, wodurch sicher die Tendenz zur Enolisierung erhöht wird. Daß aber trotzdem in dem Ester die Enolform in nicht mehr als nur geringem Maße vorhanden ist, dafür spricht der Umstand, daß der an sich farblose Körper gelbe Salze bildet, welche Erscheinung nach neueren Untersuchungen im allgemeinen von Strukturverschiebung begleitet ist. Andererseits ist die energiereiche Formylgruppe durch ganz besondere Enolisierfähigkeit ausgezeichnet; in der Tat ist kein Fall bekannt, wo diese Gruppierung in der Aldoform existiert, wenn sie gleichzeitig mit einem Säureradikal an dieselbe Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist. Von einer Struktur wie die der Aldoform des Formylphenylessigesters ließe die Theorie voraussehen, daß sie sofort eine Enolisierung erleiden würde, indem eine Konkurrenz der Formyl- und Carbäthoxylgruppe um den Wasserstoff der Methingruppe vor sich gehen würde. Bei der Wanderung des Wasserstoffs muß eine analoge Erscheinung eintreten wie bei der Verteilung des Metalls einer Basis zwischen einer sehr starken und einer schwachen Säure, wenn die Basis nicht zur Neutralisation

Digitized by Google

in genügender Menge vorhanden ist; in beiden Fällen führt die Umwandlung in der Hauptsache zur Entstehung desjenigen Produktes, das der maximalen Entropie entsprechen würde. Demnach enthält der flüssige Formylphenylessigester neben dem enolisierten Aldo-Derivat eine gewisse, aber viel geringere Menge der enolisierten Carbäthoxyl-Form[1]), und der Übergang der ersteren in die zweite Form müßte mit einem bedeutenden Verlust an freier Energie verbunden sein. Die letzte Erscheinung könnte allerdings mit der Umwandlung der flüssigen in die feste Form des Esters zusammenhängen, aber gegen diese Interpretation sprechen die Verbrennungswerte der beiden Formen, die nahezu identisch sind.[2])

Das Formyldesoxybenzoin tritt in einer gelben und einer farblosen Form auf, die in ihren genetischen Beziehungen auffallend den desmotropen Acetyldibenzoylmethanen von Claisen ähneln[3]), doch geben beide als Enolderivate die Eisenchloridreaktion. Nach Wislicenus und Ruthing[4]) bestehen hier zwei Möglichkeiten der Formulierung: Stereoisomerie als Oxymethylenderivate, oder Strukturisomerie als Enolverbindungen:

---

[1]) Nach dieser Anschauung muß der Enol-Acetessigester aus viel der enolisierten Keto- und wenig der enolisierten Carbäthoxyl-Form bestehen; ein Verhältnis, das durch ein Lösungsmittel mehr oder weniger verschoben werden kann. Auch der Natriumacetessigester muß aus einem Gemisch zweier analog konstituierten Verbindungen bestehen (vgl. Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 488; Amer. chem. Journ. **43**, 339); das Verhältnis muß aber in diesem Falle mehr zugunsten des enolisierten Ketoderivats liegen. In einer nach Fertigstellung dieses Manuskripts erschienenen Abhandlung kommen Bielecki und Henri (Zentralblatt, **85**, I 1742), auf Grund optischer Messungen, zu dem Schluß, daß die Enolisierung des Acetessigester nicht an der Keto-, sondern an der Carbäthoxylgruppe vor sich geht. Eine derartige Struktur des Enolacetessigesters würde mit dem chemischen Verhalten, z. B. mit der Tatsache, daß alle Enolderivate des Esters an der Ketogruppe enolisiert sind, im Widerspruch stehen.

[2]) Wislicenus, diese Annalen **291**, 171 (1896).

[3]) Wislicenus und Ruthing, diese Annalen **379**, 237 (1911.)

[4]) a. a. O. S. 238.

Digitized by Google

$$(\alpha)\quad \begin{matrix} C_6H_5-C=CH.OH \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} \qquad (\beta)\quad \begin{matrix} C_6H_5-C-CHO \\ \| \\ C_6H_5-C(OH) \end{matrix}$$

Die letztere Auffassung wird vorgezogen, da der Farbenunterschied dafür spricht, und die β-Form schneller als die α-Form die Fuchsinreaktion auf Aldehyde zeigt. In alkoholischer Lösung soll langsam eine neue Form gebildet werden, die keine Eisen- und Kupfersalze gibt, die Fuchsinreaktion zeigt und beim Verdunsten der Lösung als gelbliches Öl zurückbleibt, das hartnäckig etwas Alkohol zurückhält. Wislicenus und Ruthing[1]) nehmen daher in einer solchen Lösung eine neue, die neutrale Aldo-Ketoform des Körpers an. Hier liegen aber die gleichen Verhältnisse wie beim Formylphenylessigester in alkoholischer Lösung vor, und in diesem Falle handelt es sich wohl auch nicht um eine neue Modifikation, sondern um ein lockeres Additionsprodukt des Körpers mit dem Lösungsmittel. Zwischen Enolisierungsleichtigkeit der Ketocarbonylgruppe und der Formylgruppe besteht bei weitem kein so großer Unterschied zugunsten letzteren Radikals, als zwischen diesem und der Carbäthoxylgruppe, und die theoretische Möglichkeit der Wislicenusschen Erklärung der Isomerie wäre daher beim Formyldesoxybenzoin nicht von der Hand zu weisen, wenn nicht die gegenseitigen Beziehungen der zwei Formen nicht ganz damit in Einklang stehen. Von den beiden Strukturen ist anzunehmen, daß die Keto-Enolform (α) beständiger als die Aldo-Enolform (β) ist, aber im Widerspruch dazu steht die Tatsache, daß bei Zimmertemperatur das α- langsam in das β-Derivat übergeht. Weiter liefern die Isomeren bei chemischen Umsetzungen die gleichen Derivate, was verständlich ist, wenn die Reaktion, wie z. B. mit Ammoniak, zunächst durch Addition des Reagens an die Kohlenstoffdoppelbildung vor sich geht[2]); nicht verständlich aber ist die Reaktion mit

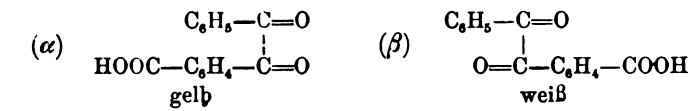
[1]) Diese Annalen. 379, 252 (1911).

[2]) Vgl. Michael, diese Annalen 363, 34 (1908).

Digitized by Google

Phenylisocyanat, wo man die den Enolformen entsprechenden Methanderivate erwarten sollte.[1])

Die Formylhydrobenzoine zeigen in ihren Eigenschaften und ihren gegenseitigen Beziehungen eine auffallende Ähnlichkeit zu den zwei isomeren Formen der Benzil-o-carbonsäure[2]), bei welcher Strukturisomerie so gut wie ausgeschlossen ist. Bei den beiden Körpern kommt eine gelbe und eine farblose Form vor; beim Erhitzen über die Schmelzpunkte gehen die letzteren in die ersteren, leichter löslichen Modifikationen über; ferner entstehen aus den zwei Formen durch chemische Umsetzungen die gleichen Derivate. Zur Erklärung dieser Art der Isomerie nahm bekanntlich V. Meyer[3]) beschränkte Drehbarkeit zwischen den einfach gebundenen Carbonylkohlenstoffatomen an, von welchem Gesichtspunkte aus die isomeren Benzilcarbonsäuren durch die Formeln



dargestellt werden.[4]) Auch gewisse γ-Diketo- und β-Triketoderivate, deren Strukturen mit dem Auftreten von solchen

---

[1]) Da die flüssige und die feste Form des Formylphenylessigesters isomere Urethane mit Phenylisocyanat liefern (Michael, diese Annalen **391**, 269), so liegt die Annahme nahe, daß unter geeigneten Bedingungen sich die isomeren Formyldesoxybenzoine in gleicher Weise verhalten würden. Wenn die Formylphenylessigester strukturisomer wären, wie es Wislicenus annimmt, so wäre es unwahrscheinlich, daß sich das niedrig schmelzende Urethanderivat beim Schmelzen glatt in das höher schmelzende Isomere verwandeln würde, wie der Versuch ergeben hat (a. a. O. S. 271).

[2]) Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1344 (1890).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 613 (1890); vgl. Graebe, a. a. O. S. 1346.

[4]) Meyer (a. a. O.) nahm allerdings die Transstellung für das Benzil an, da aber nach neueren Untersuchungen die Farbe solcher α-Diketone durch die engere Gruppierung der Carbonylradikale bedingt ist, so ist die Cisstellung derselben im Benzil wahrscheinlicher. Das Auftreten solcher Benzilderivate in gefärbten und un-

Digitized by Google

Isomeren von diesem Standpunkt aus in Übereinstimmung stehen, sind imstande, ähnliche isomere Modifikationen zu liefern, obwohl sie der Strukturtheorie nach nicht auftreten sollten.[1]) In betreff der Wislicenusschen Ansicht[2]) über den Wert der Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure für den Nachweis der Formylgruppe[3]) ist hervorzuheben, daß in einem mehr oder weniger schnellen Auftreten der Färbung kein sicheres Kriterium vorliegt, da echte Aldehyde in dieser Beziehung variieren, und obendrein die Reaktion auch mit Oxymethylenkampfer[4]) und wahrscheinlich ebenfalls mit gewissen Ketonen auftritt.[5]) Auch sind die Versuche von Wislicenus nicht ganz einwandfrei; in seiner ersten Versuchsreihe waren bei der ersten Probe die Tropfen des α-Formylphenylessigesters nach 12 Minuten langem Schütteln mit einer Mischung von Methylalkohol und fuchsinschwefliger Säure fast farblos und nach 30 Minuten nur schwach blau gefärbt.[6]) Bei der zweiten Probe wurde ein frisch erwärmter, nach Wislicenus reiner, α-Ester in gleicher Weise mit einem 2 Tage alten, noch flüssigen Ester verglichen, wobei es sich zeigte, daß die alte Probe sich viel schneller blau färbte, als die frische; nach $^1/_4$ Stunde aber trat völlige Gleichheit ein. Zur Erklärung einer Zeitverschiedenheit in der Reaktion der beiden Formen gegen fuchsinschweflige Säure braucht man nur an-

---

gefärbten Formen [vgl. auch Stobbe und Wilson, diese Annalen 374, 237 (1910)] ist eine wichtige Stütze der obigen Interpretation; über deren theoretische Begründung vgl. Michael, diese Annalen 390, 41 (1912).

[1]) Michael, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3496 (1905); diese Annalen 390, 30 u. 47 (1912); Michael und Hibbert, a. a. O. S. 69.

[2]) Diese Annalen 389, 284 (1912).

[3]) Claisen, diese Annalen 281, 336 (1894).

[4]) Literatur bei H. Meyer, Analyse org. Verbindungen S. 661.

[5]) Diese Annalen 389, 286 (1912).

[6]) Hierzu ist hervorzuheben, daß das nach Wislicenus dargestellte α-Derivat stets die feste Form in geringem Verhältnis enthält. Vgl. Michael, diese Annalen 389, 286 (1912).

Digitized by Google

zunehmen, daß die Addition von Wasser an die Kohlenstoffdoppelbindung schneller erfolgt in der festen als in der flüssigen Modifikation. Hierbei gehen sie von Oxymethylen- zu Formal-Derivaten über, die infolge leichten Zerfalls in Aldehyde die Aldehydreaktion geben würden. Diese Addition von Wasser, sowie der Zerfall in Aldehyde kann durch die Wirkung eines Aldehydreagens zustande kommen.

α-Chlor- und -Brom-Substitutionsprodukte α,α′-ungesättigter Ketone;

von *Theodor Hellthaler*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingelaufen am 19. Juni 1914.)

Seit langem bekannt sind die Halogen-Addukte der α,α′-ungesättigten Ketone, des Dibenzalacetons, Phorons u. a. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich die Substitutionsprodukte dargestellt durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Addukten mit wasserfreiem Alkaliacetat oder mit Pyridin.[1]) Aus dem Dibenzalacétontetrachlorid[2]) erhielt ich das *Dibenzaldichloraceton*, $C_6H_5.CH{=}CCl.CO.CCl{=}CH.C_6H_5$, aus dem Dibenzalacetontetrabromid Claisens[3]) das entsprechende *Dibenzaldibromaceton*: $C_6H_5.CH{=}CBr.CO.CBr{=}CH.C_6H_5$, und aus dem Dibenzalacetondibromid von Vorländer

[1]) Vgl. Bertleff, Dissert. Halle 1908.

[2]) G. Meyer, Dissert. Halle 1908.

[3]) Diese Annalen 223, 142 (1884); Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2461 (1881).

Digitized by Google

und Groebel[1]) das *Dibenzalmonobromaceton*, $C_6H_5CH=CBr.CO.CH=CH.C_6H_5$. Dibenzaldibromaceton gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 1,2-Diphenylcyclopentan. Gleichwohl ist eine Ringbildung bei der Bromwasserstoffabspaltung und eine cyclische Konstitution des Dibenzaldibromacetons sehr unwahrscheinlich, da bei der *Oxydation mit Kaliumpermanganat* in Acetonlösung *Benzaldehyd* und *Oxalsäure* entstehen (nicht Benzil), und da das Dibenzalmonobromaceton alle Eigenschaften eines zweifach α-ungesättigten Ketons hat. Aus dem Verlauf der Oxydation ergibt sich auch die α-Stellung des Halogens.

Aus Phorontetrabromid und Alkaliacetat stellte ich *α,α'-Dibromphoron* dar $(CH_3)_2C=CBr.CO.CBr=C(CH_3)_2$, welches kürzlich von Francis und Willson[2]) aus dem Tetrabromid mittelst Pyridin erhalten worden ist.

Die α-Halogensubstitutionsprodukte sind recht widerstandsfähig gegen weitere Einwirkung von Pyridin und Alkaliacetat. Mit Anilin, Phenylhydrazin, alkoholischer Kalilauge, Natriumalkoholat läßt sich das α-Halogen herausholen, doch sind die entstehenden halogenfreien Produkte oft nicht rein darzustellen. Am meisten Interesse beansprucht wohl das *Cinnamoylacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH=CH.C_6H_5$, welches aus dem Dibenzalmonobromaceton mit alkoholischer Kalilauge hervorgeht. Dieses *ungesättigte β-Diketon* ist von Ryan und Dunlea[3]), dann auch von Hiemesch[4]) auf anderem Wege dargestellt worden. Die Überführung des Dibenzaldibromacetons in Diphenylpyron ist zwar möglich, aber die Ausbeuten sind nicht besser als bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Tetrabromid des Dibenzalacetons.[5])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1498 (1903).

[2]) Journ. chem. Soc. **103**, 2238 (1913); Zentralbl. **1914** I, 634.

[3]) Zentralbl. **1913** II, 2039.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 116 (1914).

[5]) Vorländer und G. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3355 (1912).

Digitized by Google

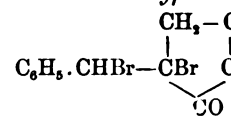
Sehr verschieden verhalten sich die α-Doppelbindungen in den Halogensubstitutionsprodukten gegen Brom. *Auf α,α'-Dibromphoron wirkt Brom im zerstreuten Tageslicht so gut wie gar nicht ein*; im Sonnenlicht erfolgt zwar eine Entfärbung des Broms, aber unter Substitution von Wasserstoff und unter Entweichen von Bromwasserstoff. In diesem Falle sind beide α-Doppelbindungen durch die Umhüllung mit Substituenten (CH_3, Br) additionsträge geworden.

Bei dem *Dibenzaldibromaceton* läßt sich *nur eine Doppelbindung mit 1 Mol. Brom* verbinden unter Bildung eines gegen überschüssiges Brom sehr beständigen *Tetrabromids* (*Dibenzaldibromacetondibromid*):

$$C_6H_5.CHBr—CBr_2.CO.CBr=CH.C_6H_5.$$

Aus dem Dibenzalmonobromaceton wurden ein *Tribromid* $C_6H_5.CH=CBr.CO.CHBr—CHBr.C_6H_5$ und ein *Pentabromid* $C_6H_5.CHBr—CBr_2.CO.CHBr—CHBr.C_6H_5$ dargestellt, welche sich beide durch Entziehung von Bromwasserstoff bzw. Brom und Bromwasserstoff mittelst Alkaliacetat in das gleiche Dibenzaldibromaceton verwandeln lassen. *Jod* wirkt auf *Dibenzalaceton* bei Zimmertemperatur kaum ein, verbindet sich aber sehr leicht mit den A-Hydrojodiden des Dibenzalacetons zu Perjodiden.[1])

Einen wesentlich anderen Charakter als die Tetrahaloide des Phorons, Dibenzalacetons und Dianisalacetons hat das *Tetrabromid des ringförmigen Dibenzalcyclopentanons*:[2])



Bei diesem wird sowohl durch Alkaliacetat als auch mit Pyridin die *Gesamtmenge des Broms* ohne Bromwasserstoffabspaltung herausgenommen unter Rückbildung des ursprünglichen bromfreien Dibenzalcyclopentanons.

[1]) Gustav Meyer, Dissert. Halle 1908.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1836 (1896).

Digitized by Google

Derivate des Phorons.

α,α'-Dibromphoron,

$(CH_3)_2C{=}CBr.CO.CBr{=}C(CH_3)_2$.

Bei stundenlangem Kochen von Phorontetrabromid [1]) mit absoluter alkoholischer Lösung von mehr als 4 Mol. wasserfreiem *Kaliumacetat* werden nahezu 76 Proz. des gesamten Broms als Bromkalium abgeschieden; die Lösung hinterläßt beim Abdunsten ein harziges, braunes Produkt, welches kaum zum Krystallisieren zu bringen ist. Bei kürzerem, einstündigem Kochen werden dagegen ziemlich genau zwei Bromatome des Tetrabromids umgesetzt (gef. 49,4—52,5 Proz.), und die Lösung enthält dann das gut krystallisierende *Dibromphoron.*

Zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 4,5 g Tetrabromid (1 Mol.) in 20 ccm Alkohol setzt man eine heiße Lösung von 2 g wasserfreiem Kaliumacetat (2 Mol.) in 30 ccm Alkohol langsam hinzu, hält die Mischung dann $^1/_2$ Stunde im Kochen und filtriert vom Bromkalium ab. Nach dem Abdestillieren von etwa $^1/_3$ des Alkohols wird das Dibromphoron mit Wasser abgeschieden; es erscheint anfangs als gelbliches Öl, erstarrt leicht beim Einstellen des Gefäßes in Eis und läßt sich dann abfiltrieren und mit kaltem Wasser waschen; erhalten 2,5 g. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in großen, ganz schwach gelblichen Prismen; Schmelzp. 30°.

0,2262 g gaben 0,3015 CO_2 und 0,0820 H_2O.
0,2289 g „ 0,2902 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{12}OBr_2$	Gef.
C	36,35	36,4
H	4,1	4,1
Br	54,0	53,9

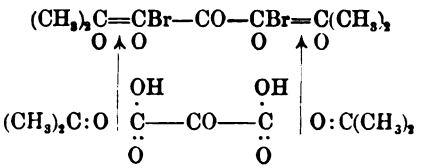
Das Dibromphoron ist mit Wasserdampf leicht flüchtig; es hat einen schwachen terpenartigen Geruch; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelbroter Farbe; es entfärbt wäßrige Permanganatlösung sehr rasch in

[1]) Claisen, diese Annalen 180, 21 (1875).

Digitized by Google

der Wärme. Weder Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung, noch Bromwasserstoff in Eisessiglösung lassen sich an Dibromphoron addieren; nur im Sonnenlicht trat mit Brom eine Reaktion ein, die unter Entwicklung von Bromwasserstoff verlief.

Die *Oxydation des Dibromphorons* wurde in wäßriger, soda-alkalischer Suspension *mit Kaliumpermanganatlösung* auf dem Wasserbade durchgeführt; auf 0,5 g Dibromid kamen 1,35 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser. Bei der Destillation des alkalischen Filtrats vom Mangansuperoxyd ging *Aceton* über, nachweisbar als Jodoform und als Dibenzalaceton [1]); bei der Destillation des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Filtrats ging etwas *Essigsäure* über, die wahrscheinlich durch Oxydation des Acetons entstanden war. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde *Oxalsäure* als Calciumoxalat in essigsaurer Lösung abgeschieden. Da das Aceton bei der Oxydation mit Permanganat keine Oxalsäure liefert [2]), so ist anzunehmen, daß die Säure aus primär gebildeter Mesoxalsäure hervorgegangen ist:



Zersetzung des Phorontetrabromids mit Alkalilauge.

Beim raschen Erhitzen des Tetrabromids über den Zersetzungspunkt entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine *intensiv blauviolette Schmelze*, welche lockere Addukte von Bromwasserstoff mit einem bisher unbekannten Stoffe enthält. Dieser scheint dem Phoron nicht allzu fern zu stehen, denn die gleiche dunkelblaue Färbung wird bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das in Chloroform gelöste Phoron sichtbar. Sonderbarerweise bildet sich ein solcher Stoff unter keinen Bedingungen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1840 (1891).

[2]) Diese Annalen **186**, 260 (1877).

Digitized by Google

bei der Bromwasserstoffentziehung aus dem Tetrabromid mittelst Alkalien. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erhielt ich in überwiegender Menge harzige Zersetzungsprodukte; in sehr kleiner Menge entsteht daneben eine bei 176° schmelzende Verbindung. Die nähere Untersuchung dieser durch ihren penetranten Geruch auffallenden Verbindung mußte einstweilen unterbleiben, da die Ausbeute äußerst gering war. Bis zu 1 Proz. vom Gewicht des Tetrabromids erhielt ich nach folgendem Verfahren:

Zu einer unter Rückfluß kochenden Mischung von je 10 g Phorontetrabromid und 300 ccm Wasser gibt man allmählich etwas weniger als die für vier Bromatome berechnete Menge wäßriger Kalilauge oder Barytwasser hinzu, so daß die Lösung nach 4stündigem Sieden nicht alkalisch reagiert. Die hellbraune Lösung wird nach dem Erkalten vom Harz filtriert und im Hagemannschen Apparat mit Äther ausgezogen. Die neue Verbindung bleibt beim Abdestillieren des Äthers in kleinen weißen Prismen zurück; sie läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Umkrystallisieren aus Weingeist reinigen und enthält kein Brom.

Schmelzp. 175—178° unter geringer Zersetzung und unter Sublimation eines Teiles in feinen glitzernden Nadeln; (gef. C 70,1 und 70,7; H 7,6—7,8). Die Verbindung ist löslich in Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform und Pyridin; weniger löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther; konz. Schwefelsäure gibt eine schwach gelbliche Lösung, Eisenchlorid in alkoholischer wäßriger Lösung eine braunrote Färbung. Außer durch die Eisenchloridfärbung ist der schwach saure Charakter der Verbindung an deren Löslichkeit in Natronlauge wahrnehmbar, während die Löslichkeit in Sodalösung und verdünnter Salzsäure nicht viel größer ist als die Löslichkeit in Wasser; Permanganatlösung wird von der wäßrigen Lösung in der Kälte rasch entfärbt. Der Geruch der Verbindung gleicht

Digitized by Google

in der Nähe etwas dem des Chinons, in größerer Verdünnung erfüllen die geringsten Spuren der Verbindung einen großen Raum mit einem an gebrannten Kaffee oder an Cichorie erinnernden Geruch.

Phorontetrachlorid,

$(CH_3)_2CCl-CHCl-CO-CHCl-CCl(CH_3)_2$,

entsteht beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine mit Eis gekühlte Lösung von Phoron in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das in der Kälte zu einer von Öl durchtränkten Krystallmasse erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton und nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bildet das Tetrachlorid rein weiße, tafelige Prismen; Schmelzp. 59°; leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

I. 0,2018 g gaben 0,2832 CO_2 und 0,0883 H_2O.
II. 0,2230 g „ 0,3137 CO_2 „ 0,0968 H_2O.
0,1836 g „ 0,3774 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{14}OCl_4$	Gef. I	Gef. II
C	38,6	38,3	38,4
H	5,1	4,9	4,9
Cl	50,6	—	50,8

α,α'-Dichlorphoron,

$(CH_3)_2C=CCl-CO-CCl=C(CH_3)_2$,

wurde in derselben Weise wie das Dibromphoron aus dem Phorontetrachlorid (7 g) durch Einwirkung von Kaliumacetat (5 g wasserfrei) in alkoholischer Lösung gewonnen; abgeschieden 3,8 g, berechnet 3,8 g KCl. Es hinterbleibt aus ätherischer Lösung als nahezu farbloses Öl, welches bei der Vakuumdestillation unter 15 mm Druck unzersetzt bei 105—106° (Außentemperatur 130 bis 137°) übergeht und in der Eis-Salz-Kältemischung nicht krystallinisch erstarrt.

0,1785 g gaben 0,2501 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{12}OCl_2$	Gef.
Cl	34,3	34,7

Digitized by Google

Konz. Schwefelsäure löst das Dichlorphoron mit hellroter Färbung auf unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Permanganatlösung wird in der Kälte langsam, in der Wärme rasch entfärbt. Phenylhydrazin reagiert mit dem Dichlorid unter Abscheidung von Phenylhydrazinhydrochlorid; ähnlich verhält sich auch das Dibromphoron gegen Phenylhydrazin, doch ist das Reaktionsprodukt nicht gut krystallisierbar.

Derivate des Dibenzalacetons.

Dibenzalmonobromaceton,

$C_6H_5.CH{=}CBr{-}CO.CH{=}CH.C_6H_5$.

Um das durch Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dibenzalaceton dargestellte Dibenzalacetondibromid[1]) von gleichzeitig gebildetem Tetrabromid zu trennen, wurde das Rohprodukt nicht, wie Groebel angibt, aus Äther umkrystallisiert, sondern zunächst der Extraktion mit kochendem Äther im Soxhletschen Apparat unterworfen. Man gewinnt so ein zu den folgenden Versuchen genügend reines Ausgangsmaterial.

Die Suspension von 3,9 g Dibenzalacetondibromid (= 1 Mol.) in 100 ccm Weingeist wird mit 1,8 g entwässertem Natriumacetat (= $2^1/_5$ Mol.) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter Bildung von alkohollöslichem Bromnatrium und von Dibenzalmonobromaceton geht das Dibromid allmählich in Lösung. Bei Anwendung von Kaliumacetat scheidet sich die einem Mol. HBr entsprechende Menge KBr ab. Nach $^3/_4$—1 stündigem Kochen wird der Alkohol ungefähr zur Hälfte abdestilliert. Durch Eingießen in Wasser, Ausäthern, Waschen und Abdestillieren der Ätherlösung läßt sich das bromierte Keton als gelbes Öl gewinnen, welches nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator zu erstarren pflegt. Rohausbeute aus drei Versuchen: 2,95; 2,85; 2,90 g, entsprechend 94 Proz. der Theorie; das Dibenzalmonobrom-

[1]) Groebel, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1497 (1903).

Digitized by Google

aceton schmilzt nach dem Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisieren daraus bei 66°.

I. 0,1824 g gaben 0,4370 CO_2 und 0,0702 H_2O.
I. 0,2160 g „ in 10 ccm reinem Benzol 0,385° Gefrierpunktserniedrigung.
II. 0,1352 g gaben 0,3243 CO_2 und 0,0518 H_2O.
II. 0,3346 g „ in 10 ccm Benzol 0,610° Gefrierp.-Erniedr.
III. 0,1805 g „ nach Carius 0,1092 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{13}OBr$	Gef. I	II	III
C	65,2	65,3	65,4	—
H	4,2	4,3	4,2	—
Br	25,5	—	—	25,8
M	313	307	314	

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Pyridin; weniger in Eisessig, Äther, Essigester, Alkohol und Petroläther. In nicht ganz reinem Zustand ist sie ziemlich krystallisationsträge und scheidet sich aus der übersättigten Lösung leicht als Öl ab; sonst krystallisiert sie aus Alkohol in hellgelben, sternförmig gruppierten prismatischen Nadeln. Beim Kochen mit Pyridin oder mit Essigsäureanhydrid–Natriumacetat wird das Bromketon kaum verändert.

Kaliumpermanganat wird in saurer und sodaalkalischer Lösung beim Erwärmen rasch entfärbt unter Bildung von *Benzaldehyd*. Konz. Schwefelsäure gibt eine orangerote Lösung, die etwas heller rot gefärbt ist als die entsprechende Färbung des nicht bromierten Dibenzalacetons. Die Krystalle des letzteren erscheinen dagegen etwas heller gelb in der Farbe als die des bromierten Ketons.

Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dibenzalmonobromaceton: Tribromid,

$C_6H_5.CH{=}CBr{-}CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

Eine Lösung von 2 g reinem Monobromid in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird unter Eiskühlung mit 20 ccm einer 5prozentigen Lösung von Brom in Tetra-

Digitized by Google

chlorkohlenstoff versetzt. Nach kurzem Stehen ist Entfärbung eingetreten. Nach dem Abdunsten des Chlorkohlenstoffs im Exsiccator über Paraffin hinterbleibt das Tribromid in kleinen, halbkugelig angeordneten Aggregaten feiner Nädelchen; Rohausbeute 3,0 g, entsprechend 99,4 Proz. der Theorie.

Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in feinen, oft fächerartig verzweigten prismatischen Nadeln; Schmelzpunkt 121° unter Zersetzung.

I. 0,1361 g gaben 0,2157 CO_2 und 0,0400 H_2O.
II. 0,1632 g „ 0,1947 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_2$	Gef. I	Gef. II
C	43,13	43,22[1])	—
H	2,78	3,29	—
N	50,72	—	50,77

Das Tribromid ist leicht löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Essigester; weniger gut in Äther, Eisessig und Petroläther; auch in kaltem Alkohol ist es wenig löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol. Bei längerem Liegen an der Sonne zersetzt es sich teilweise unter Braunfärbung. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine schwach gelbliche Färbung. Kochende sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung wird langsam entfärbt.

Anlagerung von 2 Mol. Brom an Dibenzalmonobromaceton: Pentabromid,

$C_6H_5.CHBr—CBr_2.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

Zu 5,5 g reinem, in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelösten Tribromid wurden ohne Kühlung 1,87 g Brom (= 1 Mol.) in 5 prozentiger Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugegeben. Erst nach 4—5 tägigem Stehen ist im zerstreuten Licht nahezu Entfärbung eingetreten unter

[1]) Es wurde nach dem Vorschlage von A. H. Fiske [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 870 (1912)] eine oberflächlich versilberte Kupferspirale vorgelegt.

Digitized by Google

gleichzeitiger Abscheidung eines dicken Krystallbreies. Beim Eingießen in Petroläther hinterbleibt das rohe Pentabromid als rein weiße Krystallmasse (3,5 g). Es läßt sich aus der Lösung in wenig Benzol durch Petroläther in kleinen Prismen ausfällen. Besonders schön krystallisiert es beim Abdunsten der Lösung in Eisessig. Schmelzp. etwa 184° unter Zersetzung.

I. 0,1468 g gaben 0,1748 CO_2 und 0,0298 H_2O.
II. 0,0892 g „ 0,1066 CO_2 „ 0,0184 H_2O.
III. 0,1549 g „ nach Carius 0,2297 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_6$	Gef. I	II	III
C	32,2	32,5	32,6	—
H	2,1	2,3	2,3	—
Br	63,2	—	—	63,1

Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; weniger in Aceton, Essigester, Eisessig; schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Amylalkohol und fast unlöslich in Äther und Petroläther. Konz. Schwefelsäure gibt keine Färbung.

Dasselbe bei 184° schmelzende Pentabromid entsteht direkt aus dem in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Dibenzalmonobromaceton bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom.

Überführung des Dibenzalmonobromacetons in Cinnamoylacetophenon,

$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH=CH.C_6H_5$.

Das Brom im Dibenzalmonobromaceton ist gegen einige Agenzien, wie Natriumacetat und Pyridin, sehr unempfindlich, mit anderen dagegen, mit Phenylhydrazin, Natriumalkoholat oder alkoholischem Kaliumhydroxyd, läßt es sich leicht umsetzen.

Nach 12stündigem Kochen *mit Pyridin* war kaum Bromwasserstoff mit Silberlösung nachzuweisen, und das Monobromid wurde unverändert wiedergewonnen:

0,1730 g gaben 0,1051 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{13}OBr$	Gef.
Br	25.5	25,8

Digitized by Google

Mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol entsteht *Cinnamoylacetophenon.* Zu der am Rückflußkühler siedenden Lösung von 0,95 g vollkommen reinem Monobromid in 25 ccm trocknem Methylalkohol wird tropfenweise so viel 4 prozentige titrierte methylalkoholische Kalilauge hinzugegeben, als zur Aufnahme von 1 Mol. HBr erforderlich ist. Nach 1—1½ stündigem Kochen ist die Umsetzung beendet; die Flüssigkeit reagiert neutral. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird die ätherische Lösung des Rückstandes mit Wasser gewaschen und zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt das Cinnamoylacetophenon als hellgelbes, vollkommen bromfreies Öl, welches beim Stehen im Exsiccator und beim Verreiben mit wenig Alkohol meist krystallinisch erstarrt.

Aus heißer alkoholischer Lösung scheiden sich gelbe, etwas verästelte Nadeln ab. Schmelzp. 108—109°. Ausbeute 0,4 g. Löslich in Aceton, Äther, Petroläther und heißem Alkohol; leichter löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform.

I. 0,1390 g gaben 0,4161 CO_2 und 0,0665 H_2O.
II. 0,0974 g „ 0,2898 CO_2 „ 0,0493 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	81,6	81,6	81,4
H	5,6	5,4	5,7

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine außerordentlich intensive dunkelrote, fast schwarze Färbung. Die aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzte Emulsion des ungesättigten Ketons klärt sich leicht mit verdünnter Kalilauge, aber nicht mit Sodalösung.

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Keton eine intensiv gelbe, besonders bei der Verdünnung grün fluorescierende Lösung. Permanganat in schwefelsaurer und sodaalkalischer Lösung wird entfärbt unter Auftreten des Geruchs nach *Benzaldehyd.* Beim Kochen mit wäßriger 10 prozentiger

Digitized by Google

Alkalilauge zerfällt das Keton in *Acetophenon* und in *Zimtsäure*.

Mit *Brom* reagiert das Keton sehr leicht. 0,4 g Diketon wurden in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Kühlung (mit Eis-Kochsalz) mit 2,6 ccm einer 10 prozentigen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Unter schwacher Bromwasserstoffentwicklung wird das Brom sofort entfärbt, gleichzeitig scheidet sich ein zinnoberroter Niederschlag ab, vielleicht ein A-Hydrobromid des ungesättigten Ketons. Dieser rote Niederschlag löst sich beim Herausnehmen des Bromierungsgefäßes aus der Kältemischung mit gelber Farbe auf und erscheint nach einigen Minuten beim Abkühlen nicht wieder. Nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum hinterbleibt das Bromierungsprodukt in kurzen, gelblichen Prismen (0,35 g). Schmelzp. gegen 160° unter Zersetzung nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Benzol-Petroläther. Löslich in Aceton, Eisessig, heißem Alkohol, leichter löslich in Benzol und Chloroform; fast unlöslich in Petroläther.

0,1274 g Bromid gaben 0,1171 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2Br_2$(?)	Gef.
Br	39,2	39,1

Das Bromid ist in Natronlauge löslich und löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe; Eisenchlorid gibt in der alkoholichen Lösung eine Rotfärbung.

Herr Hiemesch hatte die Freundlichkeit, Hrn. Prof. Vorländer eine Probe seines Cinnamoylacetophenons einzusenden, welches aus Zimtsäurechlorid und Benzoylacetonnatrium dargestellt war.[1]) Ich habe beide Präparate miteinander verglichen und in allen Eigenschaften identisch gefunden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 116 (1914).

Digitized by Google

Dibenzaldibromaceton,

$C_6H_5.CH{=}CBr.CO.CBr{=}CH.C_6H_5$.

Das Dibenzal-α,α'-dibromaceton ist gewonnen worden durch Abspaltung von Bromwasserstoff 1. aus dem Tetrabromid des Dibenzalacetons Claisens und 2. aus dem oben beschriebenen Tribromid (dem Dibenzalmonobromacetondibromid); ferner 3. durch Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff aus dem Pentabromid (dem Dibenzalmonobromacetontetrabromid).

Zur Darstellung geht man am besten von dem *Tetrabromid des Dibenzalacetons*[1]) aus, welchem man entweder *mit Alkaliacetat* oder *mit Pyridin* 2 Mol. Bromwasserstoff entzieht.

5,54 g feingepulvertes Tetrabromid (= 1 Mol) werden mit 3,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 200 ccm Weingeist am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In dem Maße, wie die Bromwasserstoffabspaltung fortschreitet, gehen die Agenzien mehr und mehr in Lösung unter Bildung des leichter löslichen Dibenzaldibromacetons und des gleichfalls alkohollöslichen Bromnatriums. Wenn sich die Mischung vollständig geklärt hat, ist die Reaktion nahezu beendet; man erhält die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten im Sieden und gießt sie nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols in Wasser. Die ausfallende halbfeste Masse erstarrt zumal nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion sehr bald krystallinisch. Rohausbeute nach dem Abpressen auf Ton: 3,1—3,4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden 2,2 g analysenreines, bei 97—97,5° schmelzendes Dibromid erhalten.

I. 0,2290 g gaben 0,4403 CO_2 und 0,0658 H_2O.
0,1935 g „ in 10 ccm reinem Benzol 0,295° Gefrierpunktserniedrigung.

[1]) *Darstellung des Dibenzalacetons* nach der Vorschrift von Gustav Meyer, Diss. Halle 1908, S. 11.

Digitized by Google

II. 0,2299 g gaben 0,4400 CO_2 und 0,0662 H_2O.
0,3403 g „ in 10 ccm reinem Benzol 0,500° Gefrierpunktserniedrigung.
III. 0,1934 g gaben nach Carius 0,1854 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_2$	Gef. I	II	III
C	52,0	52,4	52,2	—
H	3,1	3,2	3,2	—
Br	40,8	—	—	40,8
M	392	367	381	

Das in kaltem Methyl- und Äthylalkohol schwer, in warmem Alkohol leichter lösliche *Dibenzaldibromaceton* krystallisiert beim Erkalten der intensiv gelb gefärbten alkoholischen Lösung sofort in großen glitzernden prismatischen Nadeln von mattgelber Farbe aus. Das Keton ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Pyridin; weniger löslich in Äther, Essigester und Eisessig; schwer löslich in Amylalkohol und Petroläther.

Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbliche Färbung, die allmählich beim Stehen in ein lichtes Braun übergeht.

Kaliumpermanganat wirkt in wäßriger Lösung auch in der Siedehitze nicht ein; in Acetonlösung wird es schon in der Kälte rasch entfärbt. Absolut alkoholisches Ammoniak und Pyridin wirken kaum ein, und nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt sich das Dibromid durch Waschen mit Eisessig unverändert aus den harzigen Produkten wiedergewinnen. Die berechnete Menge *alkoholischer Kalilauge* führt in heißer alkoholischer Lösung zwar zu einer Abspaltung von Bromkalium, doch läßt sich aus dem gebildeten gelben Öl kein gut krystallisierendes einheitliches Produkt gewinnen.

Die Einwirkung von Aminen richtet sich zunächst wohl gegen das Brom. Mit *Phenylhydrazin* und *Anilin* in ätherischer Lösung scheidet sich bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin bzw. Anilinhydrobromid ab; in Lösungen von Eisessig oder von Alkohol wurden mit

Digitized by Google

Phenylhydrazin halogenfreie, braune, nicht krystallisierende Produkte erhalten, während in der wäßrigen Flüssigkeit Brom mit Silbernitrat nachzuweisen ist.

Aus der mit *Bromwasserstoff* gesättigten Lösung des Dibromids in Eisessig wurde nach einmonatigem Stehen unverändertes Dibromid abgeschieden.

Anwendung von *wasserfreiem Kaliumacetat* statt des Natriumacetats bei der Darstellung des Dibromids aus dem Tetrabromid bietet keinen Vorteil, zumal wenn man an Stelle des geschmolzenen Natriumacetats das bei 150° entwässerte rhombische Natriumacetat[1]) benutzt.

Aus 5,55 g Tetrabromid wurden mit Kaliumacetat 1,8 g KBr erhalten statt der für 2 Mol. HBr berechneten Menge von 2,2 g KBr. Auch nach längerem Kochen der alkoholischen Mischung vergrößerte sich die Menge des Bromkaliums nicht wesentlich, und nach tagelangem Erhitzen am Rückflußkühler bestand das Reaktionsprodukt aus halogenhaltigen, nicht krystallisierenden Harzmassen.

In Eisessiglösung ist infolge Erhöhung der Reaktionstemperatur die Umsetzung des Tetrabromids mit dem Kaliumacetat eine schnellere: 5,54 g Tetrabromid und 4,0 g Kaliumacetat durften mit 50 ccm Eisessig nur 20 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt werden, um das bei 97—98° schmelzende Dibromid zu geben. Andernfalls entstanden auch hier nicht krystallisierende, halogenhaltige zähflüssige Öle.

Die *Einwirkung von Pyridin auf das Tetrabromid* des Dibenzalacetons führt zu dem gleichen Dibenzaldibromaceton. Das Tetrabromid wurde mit etwa der zehnfachen Menge kalten Pyridins unter öfterem Umschwenken 3 bis 4 Tage in Berührung gelassen, wobei sich bromwasserstoffsaures Pyridin ausscheidet. Beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurde. Das Di-

[1]) Vorländer und Nolte, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3199 (1913).

Digitized by Google

bromid schied sich nach dem Filtrieren in großen, gelblichweißen Prismen ab; Schmelzp. 97°.

0,1605 g gaben 0,1541 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_2$	Gef.
Br	40,8	40,9

Die *Einwirkung von Natriumacetat auf das Dibromid und das Tetrabromid des Dibenzalmonobromacetons* ergibt gleichfalls Dibenzaldibromaceton.

Kocht man das *Tribromid* mit seinem halben Gewicht wasserfreien *Natriumacetats* in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde unter Rückfluß, so wird 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten (Bestimmung durch Titration) und das Reaktionsprodukt (Ausbeute 1,1 g aus 2 g angewendeten Tribromids) zeigt im Aussehen, Krystallform, Löslichkeit keinen Unterschied von dem aus Dibenzalacetontetrabromid dargestellten α,α'-Dibromdibenzalaceton; Schmelzpunkt 97—97,5°.

0,1426 g gaben 0,1369 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_2$	Gef.
Br	40,8	40,9

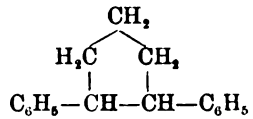
Dasselbe Dibromid habe ich erhalten durch Umsetzung des *Pentabromids* mit seinem halben Gewicht wasserfreien Natriumacetats in kochender alkoholischer Lösung; Schmelzp. 97°.

Reduktion des Dibenzaldibromacetons mit Jodwasserstoff.

5 g Dibromid, 6 g amorpher Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. = 1,7) wurden 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man verdünnt die erkaltete klare Flüssigkeit mit Wasser und destilliert sie zusammen mit dem ungelöst gebliebenen phosphorhaltigen Rückstand im Wasserdampfstrom. In der Vorlage scheiden sich, besonders beim Einstellen in Eis, weiße krystallinische Flocken ab in einer Ausbeute von 1,8 g. Der Schmelzpunkt steigt beim Umkrystallisieren des Produkts aus Alkohol-Aceton-Wasser auf 46°. Aussehen, Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit zeigen vollstän-

Digitized by Google

dige Übereinstimmung mit einem aus Diphenylcyclopentenolon dargestellten Präparat von Diphenylcyclopentan[1])



Der Kohlenwasserstoff ist beständig gegen Permanganat und enthält kein Halogen. Das nicht bromierte *Dibenzalaceton* selbst gab bei der *Reduktion mit Jodwasserstoff* nach Versuchen von G. Metge[2]) kein Diphenylcyclopentan; nach 7stündigem Kochen von 5 g Dibenzalaceton mit 5 g rotem Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,7) entstand ein harzartiges Reaktionsgemisch, aus dem sich durch Vakuumdestillation oder durch Wasserdampfdestillation ein bei 172° schmelzender, gut krystallisierender Körper in geringer Menge isolieren ließ.

Oxydation des Dibenzaldibromacetons mit Kaliumpermanganat.

Entscheidend für die *nicht* ringförmige Konstitution des Dibromids ist das Verhalten bei der Oxydation. Die Lösung von 3,9 g Dibromid (= 1 Mol.) in einem halben Liter über $KMnO_4$ destilliertem und getrocknetem Aceton wurde unter Eiskühlung innerhalb $1^1/_2$ Stunden mit einer Lösung von 4,3 g Kaliumpermanganat (entsprechend 2 Mol. Sauerstoff) in 250 ccm Aceton tropfenweise versetzt.[3]) Das Permanganat wirkt sofort ein, und erst nach Zugabe der angegebenen Menge bleibt die Rotfärbung einige Minuten bestehen. Das Mangansuperoxyd wird abgesaugt, mehrmals mit frischem Aceton nachgewaschen und die Acetonlösung auf dem Wasserbade destilliert.

[1]) Japp u. Lander, Journ. Chem. Soc. 71, 128 (1897); v. Liebig, diese Annalen 405, 207, (1914).

[2]) Dissert. Halle 1904.

[3]) F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 501 (1901).

Digitized by Google

I. *Die Acetonlösung* hinterläßt ein gelbes Öl, welches in der Hauptmenge aus *Benzaldehyd* besteht. Nach dem Schütteln mit verdünnter Sodalösung, die etwas Benzoesäure aufnimmt, wurde der *Benzaldehyd* mit Wasserdampf abgeblasen und nach der von Vorländer und Hobohm[1]) angegebenen Methode als Dibenzalcyclopentanon (Schmelzpunkt 188°) identifiziert.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige, geringe Anteil war unlöslich in Sodalösung, halogenhaltig und gab mit konz. Schwefelsäure die charakteristische lichtbraune Färbung des unveränderten Dibromids.

II. *Der Mangansuperoxydrückstand* wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, und das Filtrat nach dem Einengen und Übersättigen mit verdünnter Salzsäure ausgeäthert. Die vom Äther aufgenommene Säure (1,4 g) erwies sich als verunreinigte, etwas halogenhaltige *Benzoesäure*. Aus der salzsauren Flüssigkeit ließ sich nach Zusatz von Natriumacetat mit Chlorcalcium die *Oxalsäure* ausfällen. Die Hauptmenge des Broms befand sich in dem wäßrigen Auszug des Mangansuperoxyds als Alkalibromid.

Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dibenzaldibromaceton; Tetrabromid.

$C_6H_5.CHBr—CBr_2—CO.CBr=CH.C_6H_5$.

Eine Lösung von 2,4 g Dibromid (Schmelzp. 97°) in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde ohne Kühlung mit 0,98 g Brom (= 1 Mol.) in 5 prozentiger Chlorkohlenstofflösung vermischt. Die Addition ist nach 3tägigem Stehen in diffusem Licht beendet, ohne daß Bromwasserstoff sichtbar wird. Gleichzeitig haben sich am Boden des Gefäßes große harte prismatische Tafeln des Tetrabromids abgeschieden. Nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Exsiccator über Paraffin gewinnt man eine weitere Menge des Tetrabromids, im ganzen 2,6 g, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Äthylalkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich ist,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1840 (1896).

Digitized by Google

bei 184° unter Zersetzung schmilzt; bei etwa 145° beginnt das Bromid sich gelb zu färben.

I. 0,1357 g gaben 0,1849 CO_2 und 0,0304 H_2O
0,1582 g „ 0,2158 AgBr.
II. 0,1341 g „ 0,1832 CO_2 und 0,0295 H_2O.
0,1232 g „ 0,1682 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OBr_4$	Gef. I	Gef. II
C	37,0	37,2	37,3
H	2,2	2,5	2,5
Br	57,7	58,0	58,1

Das aus Alkohol in weißen, langgestreckten rechteckigen Tafeln krystallisierende Tetrabromid ist leicht löslich in Benzol, Aceton, sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; weniger löslich in Eisessig und Amylalkohol, fast unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure gibt keine Färbung. Bei den Versuchen, dem Tetrabromid mit Natriumacetat oder mit Pyridin Bromwasserstoff zu entziehen, entstanden ölige Produkte.

Weder durch Behandlung mit überschüssigem Brom noch mit Phosphorpentabromid läßt sich mehr als 1 Mol. Brom an das Dibenzaldibromaceton anlagern. Auch das Dibenzalacetontetrabromid ist gegen Phosphorpentabromid sehr widerstandsfähig.

Dibenzalacetontetrachlorid.[1])

Leitet man in die Suspension des Ketons in der 5fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff trocknes Chlor ein, so tritt zunächst Lösung ein, und bei weiterem Einleiten von Chlor unter Eiskühlung scheidet sich das Tetrachlorid als weißer Krystallbrei aus. Das Tetrachlorid wird nach dem Absaugen und Aufstreichen auf Ton am besten aus Eisessig umkrystallisiert; feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln: Schmelzp. 138—139°. Gef. Cl 37,7 Proz.; ber. für $C_{17}H_{14}OCl_4$ 37,8 Proz.

[1]) Gustav Meyer, Dissert. Halle a. S. 1908.

Digitized by Google

Das Tetrachlorid ist löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung entsprach dem für das Tetrachlorid berechneten Wert.

Dibenzal-α,α'-dichloraceton;

$C_6H_5.CH{=}CCl{-}CO.CCl{=}CH.C_6H_5$.

Aus 3,75 g Tetrachlorid und 3,3 g wasserfreiem Natriumacetat wurden in alkoholischer Lösung genau nach dem bei der Darstellung des Dibromdibenzalacetons angegebenen Verfahren 1,8 g analysenreines Dichlorid erhalten, das bei 111—112° schmilzt.

I. 0,1182 g gaben 0,2924 CO_2 und 0,0448 H_2O.
II. 0,1284 g „ 0,3179 CO_2 „ 0,0482 H_2O.
0,1307 g „ nach Carius 0,1228 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OCl_2$	Gef. I	Gef. II
C	67,3	67,4	67,5
H	4,0	4,2	4,2
Cl	23,4	—	23,2

Das α,α'-Dichlordibenzalaceton ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leichter löslich und krystallisiert daraus in weißen, glänzenden, großen Tafeln.

Konz. Schwefelsäure gibt eine hellrote Färbung.

Versuche mit Dianisalaceton und mit Dibenzalcyclopentanon.

Dianisal-α,α'-dibromaceton,

$p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH{:}CBr.CO.CBr{:}CH.C_6H_4OCH$,

wurde aus Dianisalacetontetrabromid und Natriumacetat in Lösung von Alkohol oder von Eisessig, auch durch Einwirkung von Pyridin erhalten; Schmelzp. 101°.

0,1218 g gaben 0,2230 CO_2 und 0,0385 H_2O.
0,1437 g „ nach Carius 0,1202 AgBr.
0,1509 g „ „ „ 0,1255 AgBr.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3Br_2$	Gef.	
C	50,4	49.9	
H	3,6	3,5	
Br	35,4	35,6	35,4

Digitized by Google

Das Dibromid hinterbleibt beim Abdunsten der ätherischen Lösung zunächst als Öl und erstarrt erst nach langem Stehen im Exsiccator und nach dem Verreiben mit Methylalkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in vierseitigen monoklinen Prismen ab, welche stärker gelb gefärbt erscheinen als die der entsprechenden bromierten Dibenzalverbindung.

Abspaltung von Brom aus Dibenzalcyclopentanontetrabromid.

Während bei Anwendung von 4 Mol. *Natriumacetat* und etwa 2stündigem Kochen der *alkoholischen* Suspension fast $^2/_3$ des Tetrabromids unangegriffen bleiben, wird dieses nach 12stündigem Erhitzen am Rückflußkühler mit dem 3fachen der berechneten Menge essigsaurem Natrium seines gesamten Broms ohne Bromwasserstoffabspaltung beraubt und geht in *Dibenzalcyclopentanon* über; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzp. 187°.

I. 0,1278 g gaben 0,4099 CO_2 und 0,0665 H_2O.
II. 0,1038 g „ 0,3338 CO_2 „ 0,0573 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O$	Gef. I	Gef. II
C	87,6	87,5	87,7
H	6,2	6,0	6,2

Auch mit *Pyridin* oder mit *überschüssiger alkoholischer Natriumalkoholatlösung* wird aus dem Tetrabromid Dibenzalcyclopentanon erhalten.

I. 0,1770 g gaben 0,5690 CO_2 und 0,0965 H_2O.
II. 0,1256 g „ 0,4034 CO_2 und 0,0689 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O$	Gef. I	Gef. II
C	87,6	87,62	87,58
H	6,2	6,11	6,15

Bei Anwendung von *Kaliumacetat* und *Eisessig* wurde in geringer Menge ein in Alkohol lösliches, in weißen, feinen Nadeln krystallisierendes Bromid isoliert (Schmelzpunkt 173—174° unter Zersetzung), das mit konz.

Digitized by Google

Schwefelsäure zunächst eine gelbe, dann dunkelgrün gefärbte Lösung gibt.

Dagegen verläuft die Reaktion des Tetrabromids mit der berechneten Menge Natriumalkoholat oder mit Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in verdünnter alkoholischer Lösung nach Versuchen von A. Pritzsche unter Bildung eines in langen gelben Nadeln krystallisierenden, bei 145° schmelzenden *Tribromids*[1]); ein großer Teil des Tetrabromids verharzt, ein anderer Teil desselben bleibt unverändert.

Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kautschuks und verwandter Verbindungen;

von *C. Harries.*

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 14. Juli 1914.)

Wenn man die Geschichte der zahlreichen Konstitutionsaufklärungen der in der Natur vorkommenden Verbindungen verfolgt, so wird man finden, daß kaum eines der gestellten Probleme gleich im Anfang vollständig gelöst worden ist, man denke an den Campher, das Pinen, das Tropin, sogar die einfachen Terpenkörper wie Limonen und ähnliche haben verschiedene Formulierungen durchmachen müssen. In verhältnismäßig wenigen Fällen sind es bereits die ersten Bearbeiter gewesen, welche eine Konstitution fanden, die der späteren Forschung endgültig standgehalten hat.

Es bedarf daher bei der Schwierigkeit der Er-

[1]) Vgl. F. Korn, Dissert. Halle 1911.

Digitized by Google

forschung der kolloidalen Stoffe eigentlich keiner Entschuldigung, wenn ich jetzt die Konstitutionsformel, welche ich vor etwa 9 Jahren für den natürlichen Kautschuk aufgestellt habe[1]), zu widerlegen und durch eine andere zu ersetzen versuche, noch dazu diese auch schon früher in Rücksicht gezogen wurde.[2]) Ehe ich aber zur Diskussion meiner neuen Befunde übergehe, welche eine Änderung der Vorstellung über die Konstitution des Kautschukmoleküls nötig machen, möchte ich noch einmal kurz die wichtigeren Gründe zusammenfassen, welche mich seinerzeit zur Aufstellung der Cyclooctadienformel führten und bisher bewogen, daran festzuhalten. Die von verschiedenen Seiten dagegen erhobenen Einwände konnte ich als stichhaltig nicht anerkennen, weil die experimentellen Grundlagen zu mangelhaft erschienen.[3])

Ältere Beobachtungen.

Der Kautschuk ist ein optisch inaktiver Kohlenwasserstoff[4]), ein Polymeres von C_5H_8. Die Molekulargröße ist wahrscheinlich sehr hoch und wegen der colloidalen Eigenschaften des Stoffes vorläufig nicht zu bestimmen. Durch Einwirkung mancher Agenzien wie Stickstofftrioxyd[5]) und Ozon[6]) wird er in Verbindungen übergeführt, die leicht löslich sind, wobei augenscheinlich eine Depolymerisation des hohen Moleküls stattgefunden hat. Durch Behandlung mit Halogenwasserstoff[7]) oder Brom[8]) werden dagegen Additionsverbindungen erzeugt, die noch colloidale Eigenschaften aufweisen, da-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1195 (1905).

[2]) Vortrag Danzig, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1265 (1907).

[3]) Vgl. auch Pickles, Trans. chem. soc. **97**, 1085 (1910) und meine Erörterungen dazu diese Annalen **383**, 225 (1911).

[4]) Vortrag Wien, Gummizeitung 24 (1910).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2991 (1901); **35**, 3256, 4429 (1902).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2768 (1904); **29**, 1195 (1905).

[7]) Weber, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 779 (1900); Harries, ebenda **46**, 733 (1913).

[8]) Vgl. Literatur, diese Annalen **383**, 196 (1911).

Digitized by Google

her noch eine dem ursprünglichen Moleküle nahestehende Größe besitzen müssen. Bei der Addition von Halogenwasserstoff, Brom und Ozon verhält sich der Kautschuk so, als wenn er auf das Molekül C_5H_8 eine, bzw. auf $C_{10}H_{16}$ zwei Doppelbindungen besäße, denn er liefert hierbei sehr leicht Produkte, die den Formeln $C_{10}H_{16}$ (2HCl), $C_{10}H_{16}$ (2HBr)[1]), $C_{10}H_{16}Br_4$, $C_{10}H_{16}O_6$ bzw. $C_{10}H_{16}O_8$[2]) in ihrer prozentischen Zusammensetzung sehr nahe kommen oder sich sogar damit decken.

Während er sich so wie ein ungesättigter Kohlenwasserstoff verhält, zeigt er wieder auch Eigenschaften eines gesättigten Körpers. Er wird von Permanganat schwierig angegriffen[3]) und läßt sich mit Platin oder Palladium und Wasserstoff nicht reduzieren.[4])

Ein Abbau des Kautschuks durch Oxydation hat sich bisher nur durch die Zerlegung seines Ozonids[5]) ermöglichen lassen, auf keinem anderen Wege ist man zu definierbaren Abbauprodukten gelangt. Hierbei entstehen als einzige Spaltungskörper Lävulinaldehyd und Lävulinsäure neben einem festen, bei 197° schmelzenden, schön krystallisierten Stoff der Formel $C_5H_8O_4$, der als Lävulinaldehyddiperoxyd angesprochen wurde. Letzterer tritt aber nicht regelmäßig auf, seine Bildung erscheint abhängig vom Wassergehalt des angewandten Kautschuks und der Konzentration des Ozons. Wenn aber Lävulinaldehyd und Lävulinsäure die einzigen Spaltstücke sind, so ist ihre Entstehung nur so zu erklären, daß in dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff ein ringförmiges Gebilde vorliegt. Die Schwierigkeit besteht nun darin, zu entscheiden, wie groß dasselbe ist; es kann ein

[1]) Harries, a. a. O.; Hinrichsen, Quensell und Kindscher, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1283 (1913).

[2]) Harries und Hagedorn, diese Annalen **395**, 233 (1913).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3257 (1902).

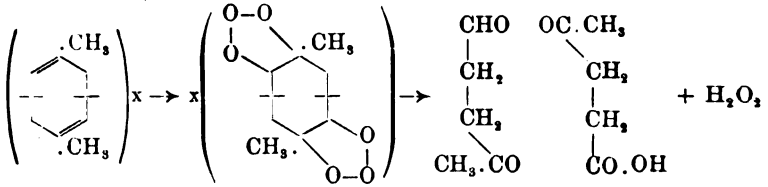
[4]) Wiener Vortrag. Hinrichsen und Kempf, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2106 (1912).

[5]) a. a. O.

Digitized by Google

4gliedriger, 8-, 12-, 16gliedriger oder auch ein noch größerer Komplex vorhanden sein. Hierüber konnte zunächst allein die Molekulargewichtsbestimmung des Ozonids Aufschluß geben. Dabei erhielt man kryoskopisch Zahlen, die in Eisessig auf das Molekül $C_{10}H_{16}O_6$ stimmen, in Benzol aber sich der Zahl $C_{25}H_{40}O_{15}$ nähern. Ebullioskopisch in Methylacetat wurden wieder Werte wie in Eisessig ermittelt. Da man in Benzol nicht selten abnorme Werte findet, entschied ich mich für die Molekulargröße $C_{10}H_{16}O_6$ unter der Annahme, daß durch das Ozon das zweifellos viel höhere Molekül des Kautschuks selbst depolymerisiert sei.

In Formeln ausgedrückt stellte sich der Abbauprozeß durch das Ozon dann folgendermaßen dar:



Hiernach war also der Kautschuk als ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyclooctadiens-(1,5) anzusehen.

Mit dieser Hypothese ließen sich nun in der Folge fast alle neu gemachten Beobachtungen in gute Übereinstimmung bringen.

So in erster Linie die Überführung des Isoprens in künstlichen Kautschuk.[1]) Dieser Kohlenwasserstoff besitzt ein System konjugierter Doppelbindungen, welches dadurch charakterisiert ist, daß alle an ihm vorgenommenen Additionsreaktionen in 1,4-Stellung stattfinden, wobei eine doppelte Bindung in 2,3 entsteht.

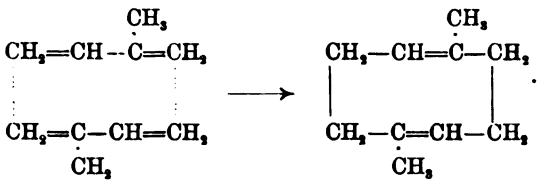
$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \qquad \begin{matrix} CH_2.CH{=}CH.CH_3 \\ | \qquad\qquad | \end{matrix}.$$

Man kommt so vom Isopren aus zu derselben For-

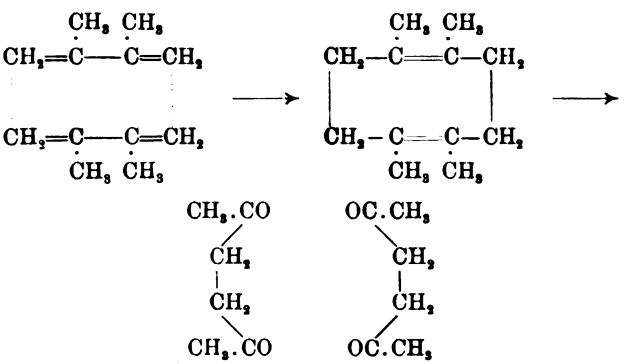
[1]) Diese Annalen 383, 157 (1911).

Digitized by Google

mulierung, wie sie durch Abbau des nat. Kautschuks gefunden wurde.[1])



Daß der Zusammentritt der beiden Isoprenmoleküle in dieser Weise erfolgt, wird durch das Verhalten eines höheren Homologen, des Dimethylbutadiens oder β-Methylisoprens[2]) bestätigt, dieses liefert nämlich bei der Hitzepolymerisation einen Dimethylkautschuk, aus dem durch Spaltung seines Ozonids zu 90 Proz. Acetonylaceton gewonnen wird:



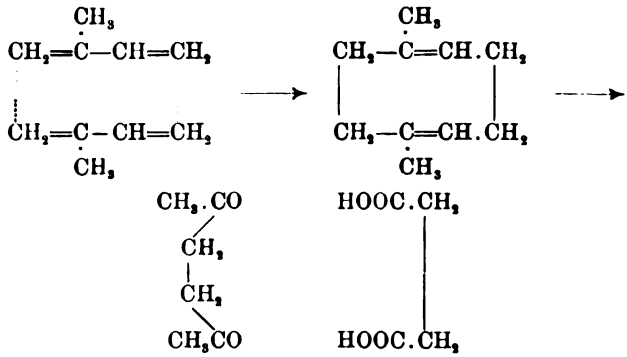
Schon in meiner ersten Abhandlung über den künstlichen Kautschuk habe ich hervorgehoben[3]), daß derselbe sich in manchen Stücken von dem natürlichen unterscheidet.

Er verhält sich gegenüber verschiedenen Agenzien, besonders auch dem Ozon gegenüber so, als wenn ein anderer isomerer Kautschuk beigemengt wäre.

[1]) Vortrag Freiburg, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1457 (1912).
[2]) a. a. O.
[3]) Diese Annalen 383, 191, 198, 199, 201 (1911).

Digitized by Google

Es zeigte sich dann auch später[1]), daß der künstliche, aus Isopren auf verschiedenen Wegen bereitete Kautschuk meistenteils bei der Spaltung seines Ozonids außer Lävulinaldehyd und Lävulinsäure Acetonylaceton und Bernsteinsäure liefert. Hieraus wurde auf eine Beimengung von 1,6-Dimethylcyclooctadien-(1,5) geschlossen. Die Erklärung für seine Bildung wurde in einem unsymmetrischen Zusammentritt zweier Isoprenmoleküle gefunden:



Im natürlichen Kautschuk läßt sich diese Isomerie nicht nachweisen.

Einen weiteren Beweis für den Achtkohlenstoffring in den Kautschukarten glaubte ich in folgendem erbracht zu haben. Das Butadien läßt sich durch Erhitzen in ein niederes Homologes des Kautschuks, den sogenannten Butadienkautschuk, umwandeln. Wenn nun die Hypothese richtig ist, daß bei der Ozonisierung der Kautschukarten eine Depolymerisierung erfolgt, indem dabei die Diozonide der Cyclooctadiene entstehen,

$$(C_{10}H_{16})x \longrightarrow x(C_{10}H_{16}O_6)$$
$$(C_{12}H_{20})x \longrightarrow x(C_{12}H_{20}O_6),$$

so müßte bei der gleichen Behandlung des Butadienkautschuks ein Diozonid sich bilden[2]),

$$(C_8H_{12})x \dashrightarrow x(C_8H_{12}O_6),$$

[1]) Steimmig, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 350 (1914); vgl. dazu meine Entgegnung ebenda 47, 573 (1914).

[2]) Diese Annalen 395, 261 (1913).

Digitized by Google

welches identisch ist mit dem Diozonid des Cyclooktadiens[1]), das nach Willstätter[2]) durch Abbau aus dem Pseudopelletierin gewonnen wurde und dessen Konstitution einwandfrei feststeht.[1]) Hier hat sich nun eine frappante Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungen verschiedener Herkunft ergeben. Beide sind fest, schwerlöslich, explosiv und zeigen beim Kochen mit Wasser eine ganz ähnliche Zersetzungsgeschwindigkeit, so daß die hiermit aufgestellten Spaltungskurven sich beinahe decken. Die gefundenen Mengen Succindialdehyd als Spaltungskörper stimmen überein. Da die Diozonide nicht krystallisierbar sind und keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, so ist der Identitätsnachweis natürlich nicht vollständig und es war immer noch daran zu denken, daß die oben geschilderte Übereinstimmung zufällig sei. Ich hatte mir auch vorbehalten, in dieser Beziehung noch endgültige Versuche anzustellen.

Neuere Arbeiten.

Wenn die Butadiene mit Natriummetall längere Zeit in Berührung gelassen werden oder damit schwach erwärmt werden, so gehen sie fast quantitativ in kautschukartige Verbindungen über, die ich anormale oder Natriumkautschuke genannt habe[3]), weil ihre Ozonide bei der Zersetzung mit Wasser nicht so einfache Spaltungskörper liefern wie die durch Erhitzen der Butadiene für sich gewonnenen, dem natürlichen Kautschuk entsprechenden Verbindungen.

Es war natürlich von großem Interesse zu erfahren, wie die Kondensation des Isoprens durch Natrium im Gegensatze zu derjenigen durch Wärme stattgefunden hat,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 674 (1908).

[2]) Willstätter u. Veraguth, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1875 (1905); **40**, 957 (1907).

[3]) Diese Annalen **383**, 213 (1911); vgl. auch Matthews und Strange, ebenda **395**, 220 (1913).

Digitized by Google

und infolgedessen habe ich viele Mühe und große Mengen Materials auf die Aufklärung des Natriumisoprenkautschuks verwendet.

Dieses Produkt verhält sich insofern vom gewöhnlichen Kautschuk sehr verschieden, als es außerordentlich schwer durch Ozon vollständig abgesättigt wird. Das gesättigte Endprodukt entspricht in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem des natürlichen Kautschuks, und was sehr merkwürdig ist, es ergibt in Eisessiglösung bei der kryoskopischen Methode Werte, die für die Molgröße $C_{10}H_{16}O_6$ sprechen.[1]) Hierbei hat sich nun zuerst herausgestellt, daß diese so ermittelten Werte unzuverlässig sind, weil die Untersuchung der Zersetzungsprodukte dieses Ozonids ergab, daß der Natriumisoprenkautschuk ein ganz kompliziertes, an dasjenige der Harze[2]) erinnerndes Molekül besitzen muß. Man gewinnt hierbei nämlich neben Ameisensäure und einem in geringer Menge auftretenden leichtflüchtigen Aldehyd mindestens zwei hoch molekulare Säuren, die ich wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften als Aldehydbzw. Ketosäuren anspreche. Man erhält bei ihrer Analyse Werte, die für die eine sirupöse Säure ungefähr auf $C_{16}H_{28}O_{10}$ und für eine amorphe auf $C_{23}H_{36}O_{10}$ sich berechnen.

Die Untersuchung des Natriumkautschuks ist an diesem Punkte vorläufig abgebrochen worden. Aus ihren Resultaten ergibt sich aber die wichtige Tatsache, daß

---

[1]) Diese Annalen 383, 219 (1911).

[2]) Wiener Vortrag (1910). Paulsen, Inaug.-Dissert. Kiel 1911.

Anm. Die Harze, von denen eine Anzahl der bekanntesten auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht wurde, geben wasserunlösliche, feste, weiße Ozonide, die beim Kochen mit Wasser amorphe reduzierende Spaltprodukte von hohem Sauerstoffgehalt liefern. Diese Spaltungsprodukte erweisen sich dadurch *charakteristisch*, daß sie noch *ungesättigter* Natur sind und wieder feste Ozonide liefern. Es ist bisher nicht gelungen, daraus definierte einfachere Körper zu gewinnen. Die Untersuchung auf diesem Gebiet wird noch fortgesetzt, gestaltet sich aber äußerst schwierig.

Digitized by Google

sein Ozonid jedenfalls nicht die Molgröße $C_{10}H_{16}O_6$, sondern mindestens $C_{25}H_{40}O_{15}$ besitzen muß, und ich kam hierdurch zu der Erkenntnis, daß man aus der Leichtlöslichkeit der Ozonide der Kautschukarten nicht auf ein niedriges Molekül schließen darf, welcher Folgerung ich bis dahin immer angehangen hatte.

Es kam nun darauf an, einen Weg zu finden, der gestattete, auch aus dem gewöhnlichen (natürlichen) Kautschuk andere, und zwar wenn möglich höher molekulare Abbauprodukte als diejenigen zu finden, welche das daraus direkt erhaltene Ozonid — Lävulinaldehyd bzw. -Säure — liefert.

Hier habe ich einen glücklichen Griff getan, als ich den Hydrochlorkautschuk[1]), der sich sehr leicht beim Sättigen einer chloroformischen Kautschuklösung mit Salzsäuregas bildet, in meine Untersuchungen einbezog. Dieser ist unter verschiedenen Gesichtspunkten bearbeitet worden.

Einmal habe ich durch Pyridin den Chlorwasserstoff wieder abgespalten und den Kautschuk zu regenerieren versucht. Ich nenne das erhaltene praktisch chlorfreie Produkt Regenerat I.[2]) Dies habe ich wieder ozonisiert und gespalten. Zweitens habe ich die thermische Dissoziation des Hydrochlorkautschuks im Vakuum verfolgt, wobei ich zu Ergebnissen gelangt bin, welche ebenfalls gewisse Rückschlüsse auf die Molgröße des dem Kautschukmolekül zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs gestatten.

Über den Abbau des Regenerats I aus Kautschukhydrochlorid.

Zunächst will ich die Resultate besprechen, die ich bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte des Ozonids des Regenerats I in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Fonrobert erhalten habe, weil sie die bei weitem wichtigeren sind.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 733, 2590 (1913); **47**, 784 (1914).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 733 (1913).

Digitized by Google

Das Regenerat I habe ich schon vor einer Reihe von Jahren dargestellt, damals aber nicht weiter beachtet, weil es dem Ausgangsmaterial, natürlichem Kautschuk, so ähnlich war, daß ich glaubte, es wäre einfach wieder zurückgebildet worden. Erst später, als ich die Zersetzungskurve des Ozonids vom Regenerat I mit derjenigen des Kautschukozonids verglich und erhebliche Abweichungen erhielt, kam ich zu der Erkenntnis, daß das Regenerat I ein Umwandlungsprodukt des natürlichen Kautschuks sein müsse. Bei der näheren Untersuchung desselben sind nun einige wesentliche Verbesserungen experimenteller Natur gegenüber dem alten Arbeitsverfahren bei der Ozonisierung und Trennung der Spaltprodukte gemacht worden, die zur Bewältigung der schwierigen Materie beigetragen haben, so daß ich sie hier noch einmal aufführen will.

Erstens wurde nicht mehr in Chloroform, sondern in Essigester ozonisiert; ich habe schon früher die Vorteile, die sich dadurch bieten, auseinandergesetzt.[1]) Zweitens wurde die wäßrige Lösung, die man nach dem Zersetzen des Ozonids mit Wasser erhält, mit Calciumcarbonat neutralisiert, wodurch es gelingt, Ketone und Aldehyde von den Säuren zu trennen und die Verharzung sehr zurückzudrängen. Drittens wurde zur Destillation der Spaltverbindungen von vornherein nicht mehr gewöhnliches (10 mm), sondern möglichst niederes Vakuum 0,3 mm benutzt. Dann krystallisieren beinahe alle Ketonfraktionen von 80° an und die Verbindungen sind gut zu trennen. Die Säuren wurden teils darauf destilliert, teils vorher verestert und nachher in Fraktionen von 20 zu 20° zerlegt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2590 (1913): hierbei entsteht aber durch Oxydation des Essigesters immer Acetaldehyd und Essigsäure als Nebenprodukte. Man muß daher zur Kontrolle für diese Verbindungen Parallelversuche mit einem anderen Lösungsmittel (Chloroform) anstellen.

Digitized by Google

Bei dieser Methode haben sich folgende Verbindungen isolieren lassen:

I. *Gasförmig.*

Bei der Zerlegung des Ozonids mit Wasser entweicht ein Gasgemisch, das 1. Kohlendioxyd, 2. Kohlenoxyd, 3. Sauerstoff, 4. Wasserstoff und 5. Acetaldehyd vom Essigester enthält.

II. *Ketongemisch.*

1. Lävulinaldehyd.
2. Diacetylpropan[1]) $C_7H_{12}O_2$, Schmelzp. 34°, Siedep. 96,5 und 10 mm.
3. Methylcyclohexenon als Vorlauf des zweiten.
4. Ein Triketon $C_{11}H_{18}O_3$, Schmelzp. 93°, Siedep. 130—145° unter 0,3 mm.
5. Ein Tetraketon $C_{15}H_{24}O_4$, Schmelzp. 123°, Siedep. 195—220° unter 0,3 mm. Krystallisiert in kleiner Menge aus einem dicken Öl.
6. Einige Tropfen eines Öles von 220—260° Siedep. unter 0,3 mm.
7. Rückstand pechartig.

III. *Säuregemisch.*

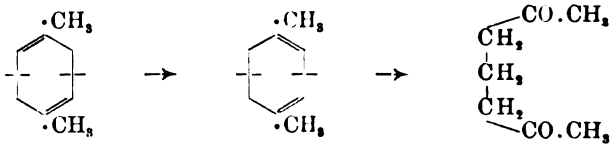
1. Ameisensäure in großer Menge.
2. Essigsäure vom Essigester herrührend. Dann
3. Lävulinsäure.
4. Sehr kleine Portionen Bernsteinsäure bzw. Bernsteinsäureanhydrid, aber nicht regelmäßig.
5. Hydrochelidonsäure bzw. ihr Dimethylester.
6. 1-Methylcyclohexen-1-on-3-äthancarbonsäure-2 bzw. ihr Methylester.
7. Mehrere Ester höher siedender reduzierender Säuren, aber nicht identifiziert.
8. Rückstand pechartig.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 784 (1914).

Digitized by Google

IV. *Harz, unlöslich in Wasser.*

Wie ich früher schon entwickelt habe, ist das Auftreten des Diacetylpropans sehr gut mit der Cyclooktadienformel des Kautschuks in Einklang zu bringen. Man hat nur nötig, eine Doppelbindung um ein Kohlenstoffatom zu verschieben.



Ähnliche Reaktionen sind bei den niederen Terpenkörpern oft aufgefunden worden.

Die Bildung eines Triketons der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_6$ ist aber nicht mehr mit dieser Achtringformel zu vereinen, es muß ein Spaltungsstück eines größeren Ringes sein, ebenso wie das Tetraketon $C_{15}H_{24}O_4$.

Um nun ganz sicher zu sein, daß aus dem Ozonid des natürlichen Kautschuks nicht etwa diese Spaltungsprodukte ebenfalls zu erhalten sind, falls die Verarbeitung nach den neuen Methoden vorgenommen wird, wurden zwei größere Parallelversuche angesetzt. Das eine Mal wurden 55 g Kautschuk in Essigester ozonisiert, wobei das Oxoozonid entstand, dieses wurde mit Wasser gespalten, mit Calciumcarbonat neutralisiert und ganz so weiter behandelt, wie früher beschrieben wurde. — Es konnte hierbei aber nur wieder Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, aber auch Ameisensäure und Kohlendioxyd beobachtet werden. Bemerkenswert war, daß bei der Destillation des Aldehyd- und Säureanteils sehr geringe pechartige Rückstände verbleiben, während diese bei dem Regenerat I -Spaltungsgemisch recht beträchtlich sind. — Dieselbe Operation wurde nochmals mit 300 g sorgfältig gereinigtem Kautschuk wiederholt, doch erhielt man nur das gleiche Resultat. Aceton konnte auch nicht in geringen Spuren nachgewiesen werden, ebenso war es unmöglich, das Diacetylpropan oder das Triketon zu iso-

Digitized by Google

lieren, dagegen wurde bei diesem Versuch etwa 5 g Bernsteinsäure erhalten. Die Versuche werden noch einmal in ganz großem Maßstabe wiederholt.

Wenn nun der Kautschuk ein Polymeres eines aliphatischen Di- oder Polyterpens wäre, eine Anschauung, die ich anfänglich — Weber folgend — vertreten habe[1]) und die mir sehr sympathisch wäre, da nach den Untersuchungen von E. Fischer Eiweißstoffe und Gerbstoffe, und nach denen von R. Willstätter das Phytol aus Chlorophyll lange offene Ketten enthalten, so könnten bei der überwiegenden Menge an Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, welche bei der Spaltung des Ozonids ermittelt werden, nur etwa folgende Formeln oder vielfache davon, die dieser Bildung Rechnung tragen, in Betracht kommen.

I.

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2.CH_2.CH{=}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH{=}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH{=}C(CH_3).CH{=}CH_2$$

II.

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2.CH_2.CH{=}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH{=}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH{=}CH.C(CH_3){=}CH_2$$

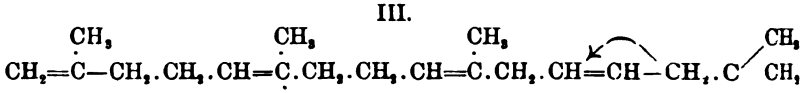
Diese Verbindungen besitzen auf das Molekül $C_{20}H_{32}$ fünf, auf $C_{25}H_{40}$ sechs ungesättigte Bindungen, welcher Umstand mit den bisher ermittelten Tatsachen nicht übereinstimmt. Sodann sollten beide außer Ameisensäure Methylglyoxal bzw. Brenztraubensäure liefern. Letztere Verbindungen müßten sich sicher unter den Zersetzungsprodukten auffinden lassen — ich erinnere hier an die

[1]) Ber. d d. chem. Ges. 35, 3256 (1902). In dieser Abhandlung habe ich die Polymerisation des Myrcens zu Di- und Polymyrcen durch Hitze beschrieben. Ich folgerte aus dem Verhalten dieser Verbindungen gegen salpetrige Säure, daß Myrcen beim Erhitzen in kautschukähnliche Verbindungen überginge. Später habe ich die zuerst gefundene Übereinstimmung von Dimyrcennitrosit mit Kautschuknitrosit nicht ganz bestätigen können und deswegen die Untersuchung liegen gelassen. Heute erscheint die Überführung des Myrcens in kautschukähnliche Verbindungen in neuem Lichte, allerdings muß man dabei wohl das Eintreten eines Ringschlusses annehmen.

Digitized by Google

Untersuchungen von Enclaár[1]) über die Ozonisation von Myrcen und Ocimen —, wäre aber eine der ungesättigten Bindungen um ein Kohlenstoff verschoben,

III.



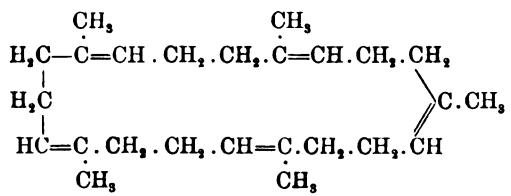
so müßte Acetessigaldehyd bzw. -Säure entstehen, welche letztere in Aceton und Kohlendioxyd zerfallen würde. Wanderte diese Doppelbindung noch um ein Kohlenstoffatom weiter, so erhielte man wieder Methylglyoxal. — Eine Formel aber, welche nicht ein vielfaches von C_5H_8 (Isopren) ist, wird man wohl heute ernsthaft nicht mehr in Betracht ziehen. Nach meinem Dafürhalten muß nach den Resultaten des Abbaus beim Kautschuk auf das Vorhandensein eines Ringes geschlossen werden. Ich habe schon früher auseinandergesetzt[2]), daß bei Zusammentritt von 3 Mol. Isopren ein 12-Kohlenstoffring, bei 4 Mol. ein 16-Kohlenstoffring sich bilden könnte und daß diese Ringsysteme trotz der Differenz in ihrer Gliederzahl prinzipiell gar nicht so verschieden wären, da allen die Gruppe $CH_3.C(=)CH_2—CH_2—CH=$ in regelmäßiger Wiederkehr gemeinsam sei, so daß sie bei der Totalspaltung nur Lävulinaldehyd bzw. -Säure und keinen anderen Stoff liefern durften. Wenn man daher den Achtkohlenstoffring durch Einschiebung einer oder mehrerer $CH_3.C(=)CH_2.CH_2.CH=$ Gruppen erweitert, so kommt man zu Ringgebilden, die durch Umlagerung über das Hydrochlorid in das Regenerat I Kohlenwasserstoffe ergeben können, welche bei der Ozonspaltung zu Triketonen und Tetraketonen führen müssen. Nach dem Auftreten des Tetraketons $C_{15}H_{24}O_4$ dürfte ein 12-Kohlenstoffring nicht mehr in Erwägung zu ziehen sein, wohl aber ein 16-Kohlenstoffring der Formel $C_{20}H_{32}$ oder ein 20-Kohlenstoffring

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 27, 422 (1908). Vgl. auch Harries und Haarmann, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1737 (1913).

[2]) Vortrag Freiburg s. a. o.

Digitized by Google

der Formel $C_{25}H_{40}$. Ich neige der letzteren Annahme zu, weil erstens die Molbestimmungen des Kautschukozonids in Benzol die Zahl 535 ergeben haben, während sich für die Formel $C_{25}H_{40}O_{15}$ 580 berechnet, obwohl man auf diese Resultate nicht allzuviel geben darf; zweitens aber die Mengen von Diacetylpropan und Triketon, welche man findet, in einem bestimmten Verhältnis zu stehen scheinen, so daß die Annahme nicht von der Hand zu weisen ist, daß beide Verbindungen bei der Oxydation eines und desselben Ringsystems hervorgehen. Allerdings findet man viel mehr Diacetylpropan als Triketon, wie aber gleich gezeigt werden wird, ist dies auch natürlich, da die Möglichkeit zur Bildung dieses Körpers bevorzugt erscheint. Wollte man noch weiter gehen und auch eine Kombination vom Diacetylpropan und Tetraketon berücksichtigen, so ist allerdings auch der 20-Kohlenstoffring zu verwerfen und man müßte einen 24-Kohlenstoffring konstruieren mit der Bruttoformel $C_{30}H_{48}$. Wollte man alle drei Ketone, Diacetylpropan, Tri- und Tetraketon und Hydrochelidonsäure kombinieren, so würde man einen noch größeren Ring annehmen müssen; doch glaube ich von der Diskussion eines solchen vorläufig absehen zu sollen. Nach diesen Überlegungen kommt man also zu einer Konstitution für den Kohlenwasserstoff des Kautschuks selbst, die hinsichtlich der Zahl des Ringgliedes mit allem Vorbehalt aufgestellt werden muß:



Ein solcher Komplex würde natürlich bei der Ozonidspaltung nur Lävulinaldehyd bzw. -Säure liefern.

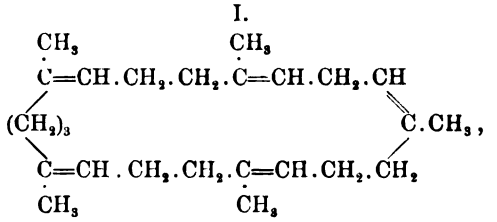
Durch Verschiebung der Doppelbindung um die tertiären Gruppen, sowohl innerhalb des Ringes wie nach außen in die Methyle hinein, kann nun eine große An-

Digitized by Google

zahl von Isomeren entstehen. Hierbei ist wohl die Bildung der ersteren Gruppierung, nämlich $=\overset{|}{C}.CH_3$ bevorzugt. Zu dieser Ansicht gelangt man, wenn man die große Menge Lävulinaldehyd und Lävulinsäure und Diacetylpropan berücksichtigt, welche sich aus dem Regenerat I isolieren läßt. Früher habe ich diesen Befund damit erklärt[1]), daß wahrscheinlich ein großer Teil des natülichen Kautschuks bei der Abspaltung des Chlorwasserstoffs mit Pyridin zurückgebildet würde. Wenn man aber jetzt die komplizierte Ringformel betrachtet, so kommt man zu dem Schluß, daß die Möglichkeiten zur Rückbildung von Kautschuk recht gering, wenn nicht ganz unwahrscheinlich sind.

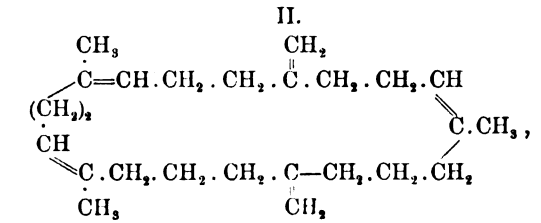
Ich will nun hier nur einige der Formeln anführen, die die Bildung des Diacetylpropans, eines Triketons und eines Tetraketon zulassen:

I.



würde 1 Mol. Diacetylpropan, 3 Mol. Lävulinaldehyd bzw. -Säure und 1 Mol. Malondialdehyd bzw. -Säure ergeben.

II.



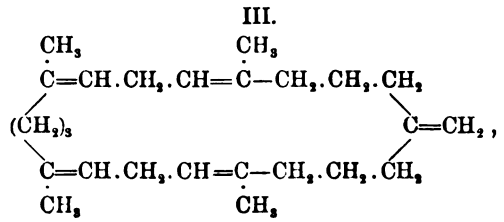
würde 1 Mol. Lävulinaldehyd bzw. -Säure, 1 Mol. *Triketon* und 1 Mol. *Hydrochelidonsäure* ergeben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 733 (1913).

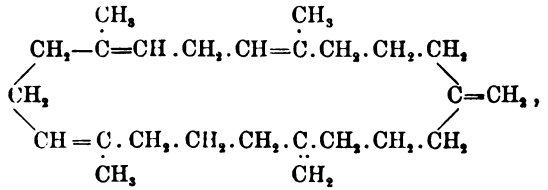
Digitized by Google

III.



würde 1 Mol. Diacetylpropan, 2 Mol. Malondialdehyd und 1 Mol. *Triketon* ergeben.

IV.



würde 1 Mol. Lävulinaldehyd, 1 Mol. Malondialdehyd und 1 Mol. *Tetraketon* $C_{15}H_{24}O_4$ ergeben.

Man kommt so ohne Zwang für die beiden hochmolekularen schön krystallisierten Ketone $C_{11}H_{18}O_3$ und $C_{15}H_{24}O_4$ zu folgenden Konstitutionsformeln, mit denen auch ihre Eigenschaften vollkommen übereinstimmen:

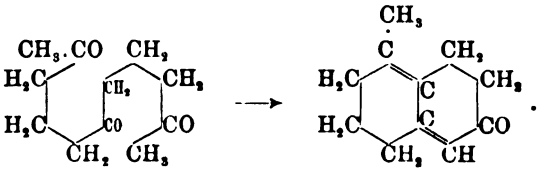
$C_{11}H_{18}O_3 = CH_3.CO.CH_2CH_2CH_2CO.CH_2CH_2CH_2CO.CH_3$

und für

$C_{15}H_{24}O_4 = CH_3.CO.CH_2CH_2CH_2CO.$
$CH_2CH_2CH_2CO.CH_2CH_2CH_2CO.CH_3.$

Nach ihrer empirischen Zusammensetzung und besonders ihrem Wasserstoffgehalt müssen sie Verbindungen mit offener Kette sein. Sie bilden beide schön krystallisierende Oxime, das erste ein Trioxim, das zweite ein Tetroxim. Sie geben nicht die Eisenchloridreaktion, nicht die Pyrrolprobe und erleiden beim Erwärmen mit Alkali leicht Selbstkondensation unter Wasserabspaltung. Das Verhalten gleicht also ganz dem des Diacetylpropans, von dem sie eine Art höherer Analoge sind. Aus dem Triketon wird bei der Kondensation ein *Monoketon* gewonnen, dessen Bildung sich zwanglos folgendermaßen erklären läßt:

Digitized by Google



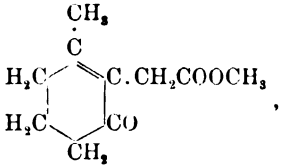
Es stellt diese Kondensation zugleich einen interessanten Übergang eines aliphatischen Ketons in ein hydriertes Naphthalinketon dar.

Die Entstehungsmöglichkeit des Tetraketons erscheint natürlich sehr erschwert, weil sich hierzu je zwei benachbarte tertiäre Gruppen $=\overset{|}{C}-CH_3$ in $>C=CH_2$ umlagern müssen; so erklärt es sich, warum es in viel geringerer Menge als Diacetylpropan und Triketon auftritt.

Bei der Untersuchung des Säurengemenges, welches durch Methylalkohol verestert worden war, erhielten wir außer Lävulinsäuremethylester und *Hydrochelidonsäuredimethylester* noch einen *ungesättigten Ketonsäureester* $C_{10}H_{14}O_3$, der sich durch schön krystallisierende Derivate auszeichnete.

Der ungesättigte Ketonsäureester muß durch innere Kondensation aus einem Diketonsäureester,

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COO.CH_3 \longrightarrow$$



entstanden sein.

Seine Bildung dürfte von der Oxydation folgender Gruppierung im Regenerat I abhängen:

$$=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{CH_2}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\ldots$$

Die Hydrochelidonsäure dagegen entsteht durch Oxydation der Gruppierung:

$$-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.\overset{CH_2}{\overset{|}{C}}.CH_2.CH_2.CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}- \longrightarrow$$

$$HOOC.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Digitized by Google

Dieser Befund scheint von Bedeutung zu sein, da er die oben entwickelte Formulierung des Triketons $C_{11}H_{18}O_3$ als 2,6,10-Undekatrion zu stützen imstande ist. Das Hauptprodukt des Säuregemenges ist außer Ameisensäure Lävulinsäure. Sehr merkwürdig ist, daß die der Hydrochelidonsäure entsprechenden Aldehyde absolut fehlen.

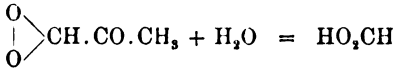
Bei der Bildung des Tri- und Tetraketons wie der Ketonsäuren wird $>C=CH_2$ in Ameisensäure übergeführt, und daraus kann man die Bildung eines Teiles der Ameisensäure herleiten, welche man bei der Spaltung findet. Doch woher kommt die große Menge derselben? Die Beantwortung dieser Frage muß mit der einer anderen verbunden werden, nämlich: was wird aus dem Rest $=CH.CH_2.CH=$, der in verschiedenen isomeren Formeln des Regenerats wiederkehrt. Hier sind nun verschiedene Möglichkeiten ins Auge zu fassen. Zunächst müßte $=CH.CH_2.CH=$ normalerweise Malondialdehyd $OCH.CH_2.CHO$ bilden, der dadurch charakteristisch ist, daß er nach Claisen[1]) eine intensive Eisenchloridreaktion liefert. Er ist sehr leicht flüchtig und müßte sich in der Fraktion des Lävulinaldehyds finden. Bisher konnte er aber dort nicht beobachtet werden. Hierbei sei darauf hingewiesen, daß alle Versuche, den Malondialdehyd bei Ozonreaktionen aus irgendwelchen Verbindungen, die die Gruppierung $=CH.CH_2.CH=$ enthalten, zu gewinnen, bisher erfolglos geblieben sind, so daß er wohl auf diesem Wege nicht bereitet werden kann. Auch E. Erdmann, Bedford und Raspe[2]) haben aus der Linolsäure nur den Halbaldehyd der Malonsäure bzw. Malonsäure erhalten können. Auf die Erklärung dieses Umstandes komme ich gleich zurück. — Als *zweites Produkt* sollte sich der Halbaldehyd der Malonsäure $OCH.CH_2.COOH$ bilden; dieser zerfällt aber schon bei 50° in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3664 (1903).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1334 (1909).

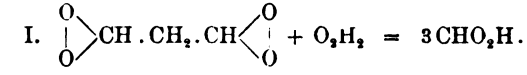
Digitized by Google

Kohlensäure und Acetaldehyd.[1]) Wie schon bemerkt, sind diese beiden Produkte in der Tat beobachtet worden. Da aber bei der Ozonisation des Regenerats I in Chloroform so gut wie kein Acetaldehyd bei der Spaltung des Ozonids auftritt, kann man die Bildung des Acetaldehyds hierfür nicht in Rücksicht ziehen.

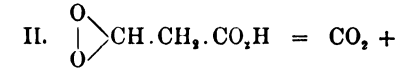
Nun muß man aber berücksichtigen, daß sich bei der Ozonidspaltung fast immer Peroxyde bilden, welche dann beim Kochen mit Wasser unter Spaltung des Moleküls in Säuren umgelagert werden. Es sei an das Beispiel des Methylglyoxalperoxyds erinnert, welches hierbei in Ameisensäure und Essigsäure zerfällt.[2])



So könnten bei der Zersetzung des Ozonids aus dem Rest $=CH.CH_2.CH=$ folgende Peroxyde auftreten:



Peroxyd I zerfiele bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, das eigentlich bei der Spaltung des Ozonids in großer Menge entstehen müßte, in 3 Mol. Ameisensäure, welche Erklärung sehr plausibel erscheint. Nach dem Verkochen des Ozonids wurde nur 1,0 Proz. H_2O_2 unverändert gefunden.



Peroxyd II zerfiele in Kohlendioxyd und Essigsäure. Anhaltspunkte, daß eine solche Reaktion stattfindet, haben sich aber nicht ergeben.

Endlich könnte der Rest $=CH.CH_2.CH=$ in Malonsäure $HOOC.CH_2.COOH$ normalerweise übergehen. Die Entstehung dieser Säure konnte selbst mit der größten Sorgfalt nicht nachgewiesen werden.

---

[1]) Wohl u. Emmrich, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2760 (1900).

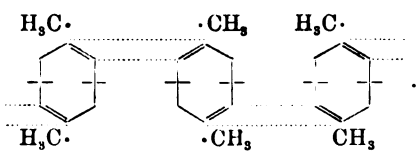
[2]) Harries u. Türk, diese Annalen **374**, 338 (1910).

Digitized by Google

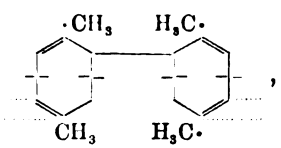
Nach diesen Resultaten darf man die Möglichkeit einer Ringspaltung bei der Umwandlung des natürlichen Kautschuks in das Regenerat I über das Hydrochlorid nicht außer acht lassen.

Das Auftreten der Bernsteinsäure glaube ich vorläufig für die Formulierung nicht berücksichtigen zu sollen, denn es ist sehr geringfügig und nicht regelmäßig, auch kann sie sich leicht aus Lävulinsäure durch Oxydation bilden, wie sie ja auch aus natürlichem Kautschuk selbst, ebenfalls nicht regelmäßig, gewonnen worden ist.

Nun entsteht die Frage, ob sich nicht das Triketon bzw. das Tetraketon auch mit der Achtringformel in Beziehung bringen ließe. Selbstverständlich habe ich dies zuerst auch zu realisieren versucht. Wenn es nämlich richtig wäre, daß gemäß meiner früheren Auffassung der Kautschuk aus der Polymerisation mehrerer Cyclooktadienringe hervorgeht, so müßten diese durch Absättigung der Partialvalenzen an den doppelten Bindungen zusammentreten:

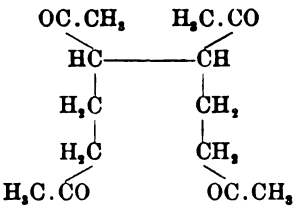


Das Hydrochlorid könnte dann in ein Produkt folgender Anordnung umgelagert werden:

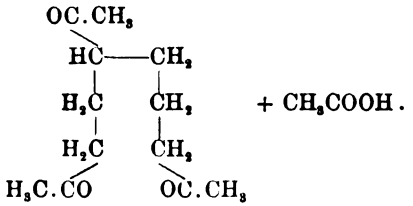


wobei an Stelle der Partialaffinität eine wirkliche Kohlenstoffbindung eintrete. Bei der Oxydation könnte dann in der Tat ein Tetraketon erzeugt werden der Formel:

Digitized by Google



und das Triketon könnte sich daraus durch Peroxydumlagerung unter Abspaltung von Essigsäure herleiten:



Dieses Produkt hätte aber die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$ statt wie gefunden $C_{11}H_{18}O_3$. In letzterer Beziehung ist indessen ein Irrtum ausgeschlossen. Ich habe diese Überlegungen wieder fallen lassen, weil sie zu gezwungenen Interpretationen führen, während die erstere trotz der Kompliziertheit des Moleküls außerordentlich einfach und plausibel ist.

Erwähnenswert scheint mir noch folgender Versuch, den ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Lichtenberg angestellt habe, zu sein. Das Regenerat I geht bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wieder in ein Hydrochlorid der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}2HCl$ über, welches aber nicht identisch mit dem Ausgangskörper, dem normalen Kautschukhydrochlorid, ist. Man erhält durch Abspaltung der Chlorwasserstoffsäure mit Pyridin einen anderen kautschukähnlichen Stoff, der *Regenerat II* genannt sein möge. Dieser liefert zwar noch Lävulinaldehyd bzw. -Säure, sodann das Diacetylpropan, aber in geringerer Ausbeute, außerdem soviel mehr höher siedende Stoffe, die sich nicht trennen lassen, so daß ganz augenscheinlich durch diese abermalige Regeneration eine wesentliche Veränderung des Moleküls verursacht worden

Digitized by Google

ist. Auch dieser Befund läßt sich nach der Cyclooctadienformel nicht erklären.

Nach derselben Methode wie der natürliche Kautschuk ist auch das Regenerat aus dem *Guttapercha*-Hydrochlorid untersucht worden. Hiernach verhält sich dieser Kohlenwasserstoff ganz ähnlich bei der Ozonisation. Unter den Spaltungsprodukten wurde ebenfalls Lävulinaldehyd, Diacetylpropan, Ameisensäure und Lävulinsäure nachgewiesen, und zwar im ganz ähnlichen Mengenverhältnis wie bei dem Regenerat I. Ob sich auch das Triketon und Tetraketon daraus bilden, konnte noch nicht endgültig festgestellt werden, weil nicht hinreichendes Material an Guttapercharegenerat zur Verfügung stand.

Über die thermische Dissoziation der Kautschukhydrohalogenide.

Der zweite Teil der Untersuchung der Hydrohalogenide des Kautschuks betraf die *thermische Dissoziation* derselben.

Schon Weber[1]) hat gefunden, daß der Hydrochlorkautschuk beim Erhitzen leicht Chlorwasserstoff abgibt, gelangte aber nur zu einem Körper, der noch 18 Proz. Cl enthielt.

Ich habe nun diese Dissoziationsversuche nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern im Vakuum bei 100° vorgenommen und dabei konstatiert, daß man hierdurch bis auf einen Gehalt von 12,3 Proz. Cl nach 20tägigem Erhitzen heruntergehen kann. Alle 5—7 Tage wurden während dieser Zeit Proben entnommen und analysiert, so daß man ein Bild von dem allmählichen Fortschreiten der Dissoziation erhielt.

Dabei gewann man folgende Resultate:

nach	5	tägigem	Erhitzen:	Cl 22,81,
„	7	„	„	Cl 16,61,
„	14	„	„	Cl 12,67,
„	20	„	„	Cl 12,38.

[1]) S. a. a. O.

Digitized by Google

In dieser Zeit war also kaum eine Veränderung mehr eingetreten, so daß man annehmen kann, daß 12,5 Proz. fester als die übrigen Mengen gebunden sind.

Ähnlich verhält sich auch der Hydrobromkautschuk, bei dem noch 23,60 Proz. Brom festgehalten werden. Das ist aber viel weniger als sich für die Formeln $C_{10}H_{16}HCl$ und $C_{10}H_{16}HBr$ berechnen, die nach meiner alten Annahme als Endprodukte in Frage kämen.

Wenn man nun in Rücksicht zieht, daß der Kautschuk das Molekül $C_{20}H_{32}$ mit vier Doppelbindungen, $C_{25}H_{40}$ mit fünf Doppelbindungen oder $C_{30}H_{48}$ mit sechs Doppelbindungen besitzt und für jede Doppelbindung ein Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff anlagert, welche dann durch Erhitzen i. V. sukzessive abgespalten werden, so gelangt man zu folgenden Reihen von Hydrochloriden:

I. $C_{20}H_{32}4(HCl)$; $C_{20}H_{32}3(HCl)$; $C_{20}H_{32}2(HCl)$; $C_{20}H_{32}HCl$.

II. $C_{25}H_{40}5(HCl)$; $C_{25}H_{40}4(HCl)$; $C_{25}H_{40}3(HCl)$; $C_{25}H_{40}2(HCl)$; $C_{15}H_{40}HCl$.

III. $C_{30}H_{48}6(HCl)$; $C_{30}H_{48}5(HCl)$; $C_{30}H_{48}4(HCl)$; $C_{30}H_{48}3(HCl)$; $C_{30}H_{48}2(HCl)$; $C_{30}H_{48}HCl$.

Die folgenden Werte berechnen sich für Chlor:

Für I: 33,92; 27,9; 20,5; 11,50;
für II: 33,92; 29,2; 23,5; 17,10; 9,4;
für III: 33,92, 30,0; 25,6; 20,7; 14,7; 8,0.

Gefunden[1]) wurden direkt 33,5, nach mehrfachem Umfällen aus Chloroform-Alkohol 31,01, nach dem Erhitzen i. V. 22,81; 16,61; 12,67; 12,38. Diese Werte nähern sich sowohl den für I wie für II berechneten, so daß man zwar aus ihnen keinen scharfen Rückschluß auf die Formeln $C_{20}H_{32}$ oder $C_{25}H_{40}$ ziehen kann, immerhin aus diesem Verhalten die Existenz eines größeren Ringkomplexes als desjenigen des Achtrings, der nur zwei Stufen von Hydrochloriden $C_{10}H_{16}2HCl$ und $C_{10}H_{16}HCl$ zuläßt, annehmen sollte. Trotzdem würden auch diese Beobachtungen noch nicht endgültig gegen meine ältere Erklärung sprechen, da immer Gemische vorliegen können,

[1]) Harries u. Fonrobert, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 786 (1913).

Digitized by Google

wenn nicht folgendes Moment hinzukäme. Aus dem bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum auf 100° erhitzten Hydrochlorid läßt sich nämlich durch Pyridin wieder Chlorwasserstoff abspalten und ein Kautschuk regenerieren, *Regenerat Ia*, welcher sicher verschieden von dem Regenerat I ist. Diese Erfahrung ist aber nicht mehr mit der Cyclooctadienformel zu vereinen, da dieselbe diesen Befund nicht zu erklären vermag. Möglich ist es sogar, daß sämtliche Dissoziationsphasen des Hydrochlorids verschiedene Regenerate mit Pyridin liefern werden. Es sei aber darauf hingewiesen, daß Regenerat Ia, II und das durch Kochen mit Xylol erhaltene Depolymerisationsprodukt Hydrochloride liefern, die in ihren Analysenwerten merkwürdig untereinander übereinstimmen, und zwar am nächsten der Formel $C_{20}H_{32}3HCl$ oder $C_{25}H_{40}4HCl$ kommen. Charakteristisch ist also, daß diese drei Körper nicht mehr soviel Chlorwasserstoffsäure aufnehmen, wie der unveränderte natürliche Kautschuk.

Folgerungen.

Der natürliche Kautschuk wird durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoffsäure in einen anderen Kohlenwasserstoff (Regenerat I) von kautschukartigen Eigenschaften umgelagert.

Dieser ergibt bei der Zersetzung seines Ozonids Spaltungsprodukte, die nicht mehr mit dem Cyclooctadienring in Einklang gebracht werden können. Die Werte der Molekularbestimmung des Kautschukozonids in Eisessig, welche für das Molekül $C_{10}H_{16}O_6$ zu sprechen schienen, sind als unzuverlässig anzusehen. Das Molekül muß viel größer sein, und die Hypothese, daß der Kautschuk ein Polymeres des 1,5-Dimethylcyclooctadiens sei, muß fallen gelassen werden. Indessen ist es sehr wahrscheinlich, daß der Kautschuk einen ringförmigen Komplex enthält, in dem der Rest $CH_3C.CH_2.CH_2.CH=$ regelmäßig wiederkehrt. Unentschieden bleibt noch, ob der Grundkohlenwasserstoff in seiner Molekulargröße mit

Digitized by Google

derjenigen des Kautschuks selbst übereinstimmt, wie Pickles[1]) es angenommen hat, oder ob seine Molekulargröße kleiner ist und beim Übergang in Kautschuk durch Zusammentritt mehrerer Moleküle eine Polymerisation erfolgt, analog wie ich es für das Dimethylcyclooctadien behauptet hatte.

Für letztere Annahme sprechen zahlreiche Beobachtungen, erstens, daß der Kautschuk in mehreren Formen vorkommt, einer verhältnismäßig leicht löslichen, der öligen, und einer schwer löslichen, äußerst zähen, die alle drei bis zu einem gewissen Grade ineinander überführbar sind.[2])

Zweitens der Umstand, daß er sich in einigen Fällen gegenüber gewissen Reagenzien wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält[2]), woraus hervorzugehen scheint, daß sich die Doppelbindungen in irgend einer Weise abgesättigt haben.

Drittens, daß der Kautschuk beim Kochen in Xylollösung anscheinend depolymerisiert wird[3]), wobei er in einen Stoff übergeht, der sich dadurch vom gewöhnlichen Kautschuk unterscheidet, daß er von Permanganat leicht angegriffen wird.[3])

Neue Formulierung.

Es bleibt noch zu überlegen, wie man in Zukunft die Kautschukarten formulieren will. Das Angenehme bei den Cyclooctadienformeln war, daß man sie so bequem in Formelzeichen ausdrücken konnte. Die großen umfangreichen Ringe $C_{20}H_{32}$, $C_{25}H_{40}$ usw. sind dagegen überaus mühsam zusammenzustellen. Ich greife hier

---

[1]) S. a. a. O.

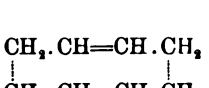
[2]) Vortrag Wien, s. a. a. O. Diese Annalen **383**, 191 (1910).

[3]) Nach unveröffentlichten Befunden von Hrn. Nicolai. Ob der depolymerisierte Kautschuk auch leichter reduziert wird, konnte noch nicht endgültig festgestellt werden. Auf der Walze häufig gekneteter, ätherlöslich gewordener Kautschuk wird auch durch Permanganat leicht angegriffen.

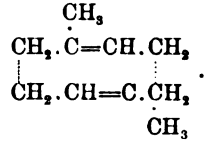
Digitized by Google

auf einen Vorschlag zurück, den ich früher einmal gemacht habe[1]), die Formeln für die verschiedenen Kautschukarten ähnlich wie den Achtring zu schreiben, aber statt der Bindungsstriche punktierte Linien zwischen den einzelnen Resten:

zu machen, welche andeuten sollen, daß zwischen diesen noch eine gewisse Anzahl gleichartiger Reste einzuschieben ist:

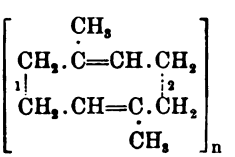


Butadienkautschuk



normaler Kautschuk

Würde man dann später Beweise für eine bestimmte Gliederzahl des Ringes wie z. B. einen 20 Kohlenstoffring der empirischen Formel $C_{25}H_{40}$ erhalten, so könnte man an den punktierten Linien Zahlen für die einzusetzenden Reste $\cdot\cdot CH_2.C.(CH_3)=CH.CH_2\cdot\cdot$ anbringen und das Ganze in Klammern



mit dem entsprechenden Index setzen, der die Größe des polymeren Moleküls des Kautschuks wiedergibt. Außerdem müßte man bei den alkylierten Stoffen noch eine Bezeichnung anbringen, die besagt, ob die Reste symmetrisch oder asymmetrisch zusammengetreten sind.

Schlußwort.

Wenn man die Resultate der vorliegenden Untersuchungen überblickt, so kann man sich eines nieder-

[1]) Diese Annalen 383, 225 (1911).

Digitized by Google

drückenden Gefühls nicht erwehren. Das Geheimnis der Natur des Kautschuks ist zwar gelichtet, indessen ist es trotz großer Erfahrungen, Anwendung der feinsten Methoden, bester technischer Hilfsmittel und größter Materialmengen nicht möglich gewesen, endgültig Aufschluß über die Konstitution seines Moleküls zu gewinnen. Man kann mit Bestimmtheit sagen, daß auf den bisher eingeschlagenen Wegen nichts weiter herauszu holen ist. Ein allerdings sehr mangelhafter Trost bleibt: nämlich, daß es zurzeit wenigstens auch nicht gelungen ist, der Konstitution anderer natürlicher Stoffe komplizierter Zusammensetzung, wie Eiweiß, Gerbstoffe, Stärke, Cellulose u. a. m. wesentlich näher zu kommen, obwohl sich die hervorragendsten Chemiker damit beschäftigt haben. So sieht man deutlich die Grenzen, die unserem gegenwärtigen Können gezogen sind.

Experimenteller Teil.

(In Gemeinschaft mit Dr. *Ewald Fonrobert*.)

Darstellung des Regenerats I aus natürlichem Kautschuk (Para).

Guter Parakautschuk wird auf der Walze[1]) ausgewalzt, die Felle in kleine Stücke zerschnitten und etwa 1,2—1,4 kg davon auf 100 Liter Benzol verteilt. Man läßt 6 Wochen unter häufigem Umschütteln stehen, hebert nachher die klare überstehende Flüssigkeit ab. Aus dem gelatinösen Rückstand kann man durch Zentrifugieren oder Pressen noch den Rest der Benzollösung gewinnen. Darauf wird die Lösung in das gleiche Volumen gewöhn-

[1]) Es ist empfehlenswert, für präparative Zwecke in größerem Maßstabe bei Arbeiten auf dem Kautschukgebiet sich dieser Walze zu bedienen, ohne dieselbe wäre die Ausführung der vorliegenden Untersuchung sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gewesen. Die in meinem Gebrauch befindliche verdanke ich der Munifizenz der Continental Kautschuk & Guttapercha Co., Hannover, und der besonderen Liebenswürdigkeit des Hrn. Direktors Dr. Gerlach.

Digitized by Google

lichen Alkohol unter starkem Rühren mit einem dicken Glasstab eingegossen, wobei sich der Kautschuk um den letzteren zusammenballt und leicht herausgenommen werden kann. Der Kautschuk wird gut abgepreßt und oberflächlich getrocknet, in Chloroform suspendiert — 1000 g benötigen etwa 20 Liter — und mit Salzsäuregas unter Kühlung gesättigt. Das Produkt wird in das gleiche Volumen Alkohol gegossen, wobei der Hydrochlorkautschuk als weiße bröcklige Masse ausfällt. Gut gewaschen und getrocknet beträgt die Ausbeute etwa 90—95 Proz.

Nunmehr wird der Hydrochlorkautschuk in nußgroßen Stücken in einen kupfernen Autoklaven[1]) mit Rührwerk gebracht, mit *wasserfreiem* Pyridin — 1 kg braucht etwa 7 kg Pyridin — übergossen, gut durchgerührt und darin während 24 Stunden auf 125—145° im Ölbad erhitzt. Der Druck steigt im Innern des Autoklaven auf etwa 4—5 Atmosphären. Öffnet man denselben, so findet man das Regenerat als dunkle zähflüssige Masse oben abgesetzt, welche leicht mechanisch vom Pyridin getrennt werden kann. Es ist nötig, das eingeschlossene Pyridin bzw. Pyridinhydrochlorid sorgfältig abzuscheiden, dazu wird das Regenerat zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit dem dreifachen Volumen 60prozentiger Essigsäure etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei es eine hellbraune Farbe und festere Konsistenz annimmt. Nachher wird es auf die Walze gebracht, durchgeknetet, dabei mit Wasser tüchtig gewaschen und nachher im Vakuumexiccator über Schwefelsäure mehrere Wochen getrocknet. Die Ausbeute beträgt mindestens 50 Proz. des angewandten Kautschuks. Die ausgewalzten, gut getrockneten Felle besitzen hell-

[1]) Die hierzu verwendeten Autoklaven mit Rührwerk verdanke ich der Munifizenz der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, denen ich auch an dieser Stelle herzlich danke, insbesondere dem Hrn. Generaldirektor Geheimrat Prof. Dr. Duisberg, Leverkusen.

Digitized by Google

braune Farbe und sind nur für den Kenner von denen eines guten Parakautschuks zu unterscheiden. Die Zähigkeit ist nicht ganz dieselbe. Vulkanisierproben haben gezeigt, daß das Präparat sehr begierig Schwefel aufnimmt, das Vulkanisat aber nur geringe Zugfertigkeit etwa wie dasjenige des technischen Alkaliregenerats aufweist, so daß es in dieser Form wenigstens praktischen Wert nicht besitzt.[1])

Wie schon früher gezeigt wurde[2]), liefert dies so bereitete Regenerat bei der Elementaranalyse Werte, die recht gut auf die Formel $C_{10}H_{16}$ stimmen, der Chlorgehalt beträgt gewöhnlich 0,3 bis höchstens 1 Proz., so daß es praktisch als chlorfrei anzusehen ist. Will man das Chlor noch weiter entfernen, so muß man das Regenerat durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol reinigen, wobei allerdings nicht unerhebliche Verluste entstehen, denn das Regenerat wird nicht mehr so vollständig wie der Kautschuk selbst durch Alkohol ausgefällt. Für die Zwecke der Ozonisierung erschien dies aber nicht nötig. Andere Eigenschaften dieses Stoffes sind schon früher mitgeteilt worden.[3])

Ozonisierung des Regenerats I.

Zu diesem Zwecke wird das Präparat zu je 40 g[4]) in kleine Stücke zerschnitten, in 800 ccm trocknem Essigester suspendiert und so lange mit durch 5prozentige Natronlauge gewaschenem und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Ozon behandelt, welches noch eine Konzentration von 10—14 Proz. aufweist, bis eine herausgenommene Probe Brom-Eisessig nicht mehr entfärbt. Die Dauer der Operation beträgt etwa pro Gramm 3 Stunden, wobei mindestens 7—8 Liter Sauerstoff-Ozon-

[1]) D.R.P. 267277, 267993.

[2]) Harries u. Fonrobert, a. a. O.

[3]) a. a. O.

[4]) Im ganzen wurden etwa 2 kg Regenerat I ozonisiert.

Digitized by Google

gemisch pro Stunde durchgeleitet werden. Danach ist fast alles bis auf einen bräunlichen amorphen Rückstand in Lösung gegangen, der aber nach dem Trocknen nur wenige Gramm beträgt. Von diesem wird filtriert und die farblose Flüssigkeit im *Vakuum bei 20° Temperatur* des Wasserbades zur Sirupkonsistenz eingedampft. Das Ozonid, welches einer weiteren Reinigung nicht mehr unterworfen wurde, muß alsbald mit Wasser zersetzt werden, weil es sich sonst manchmal explosionsartig spontan zersetzt. Zur Spaltung wird die Menge Ozonid, welche man von 40 g Regenerat in fast quantitativer Ausbeute, berechnet für $C_{10}H_{16}O_6$, erhält, mit 400 g Wasser am Rückflußkühler im Ölbade auf etwa 125° etwa 1 Stunde erhitzt. Hierbei entsteht unter Gasentwicklung eine schwach gelblich gefärbte Lösung, während ein *harzartiger Bestandteil* ungelöst zurückbleibt. Von diesem wird dekantiert bzw. filtriert, er beträgt etwa 30 Proz. des angewandten Regenerats.

Es sind auch Versuche gemacht worden, das Ozonid in der Kälte durch Schütteln mit Wasser auf der Maschine zu zersetzen. Das Ozonid blieb aber ganz unverändert. Hierdurch unterscheiden sich die Ozonide der Kautschukarten von denen der aliphatischen Terpenkörper wie Myrcen und Ocimen.[1]) Es ist auch versucht worden, die Natur des ungelösten Harzes aufzuklären. Es ist von hellgelber Farbe, bröcklig, fest, in Alkohol leicht löslich, läßt sich aber selbst im hohen Vakuum nicht ohne starke Zersetzung destillieren. Es besitzt reduzierende Eigenschaften, schwach saure Natur und ähnelt sehr dem harzartigen Rückstand, welchen man bei der Zerlegung des Natrium-Isoprenkautschukozonids erhält. Beim Kautschuk selbst hinterbleibt nur sehr wenig Harz ungelöst. — Weitere Untersuchungen sind darüber vorläufig nicht angestellt worden.

---

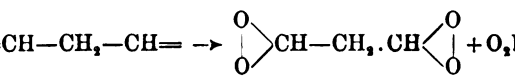
[1]) Enclaar, Rec. trav. chem. Pays-Bas. 27, 422 (1908).

Digitized by Google

Untersuchung der Spaltungsprodukte des Ozonids vom Regenerat I.

I. Gasförmige Bestandteile.

Bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasser findet starkes Aufschäumen statt, die entweichenden Gase ließen sich als ein Gemenge von CO_2, CO, O_2 und H_2 identifizieren, denen wegen seiner Flüchtigkeit stets Acetaldehyd beigemischt ist, während *Formaldehyd* sich nicht nachweisen ließ. Das ist um so merkwürdiger, als im Säureanteil sehr viel Ameisensäure enthalten ist. Diese muß ihre Entstehung wenigstens z. T. der Existenz der Gruppierung $>C{=}CH_2$ im Regenerat verdanken, denn sonst läßt sich die Bildung eines Triketons $C_{11}H_{18}O_3$ nicht erklären. Die größere Menge muß aber von der Zertrümmerung eines anderen Komplexes herrühren, wie ich in der Einleitung auseinandergesetzt habe; es ist am wahrscheinlichsten, daß sie von der Oxydation und Umlagerung des Komplexes



herstammt. Sonst wäre es gar nicht zu verstehen, daß man bei einer Ausbeute von etwa 180 g Ameisensäure aus 1000 g Regenerat keine Spur Formaldehyd nachweisen kann.

Um die gasförmigen Produkte zu isolieren, wurden verschiedene Portionen von Ozonid in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben erhitzt, der oben mit einem gebogenen Rohr versehen war, welches zunächst in eine mit Kohlensäure-Äther gekühlte Vorlage zur Verdichtung von kondensierbaren Substanzen mündete. An diese Vorlage war dann eine zweite mit Kalilauge vorgeschaltet, zwischen denen sich noch ein Chlorcalciumrohr befand. Der ganze Apparat war so eingerichtet, daß durch ihn zur Verdrängung seines gasförmigen Inhalts entweder ein Strom von Wasserstoff (für CO_2) oder Kohlendioxyd (für CO, O_2 u. H_2) geleitet werden konnte.

Digitized by Google

Acetaldehyd.

Bei der Zerlegung von 150 g Ozonid enthielt die mit Kohlensäure-Äther gekühlte Vorlage etwa 1,5 g einer wasserklaren, stechend riechenden Flüssigkeit von niedrigem Siedepunkt, die keinen Beschlag von Trioxymethylen absetzte und sich in Wasser klar löste. Mit essigsaurem p-Nitrophenylhydrazin erhielt man daraus einen Niederschlag, der sich aus Alkohol leicht krystallisieren ließ und den Schmelzpunkt des Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazons 128,5[1]) hatte. — Trotzdem das unzersetzte Ozonid auch bei 24stündigem Schütteln mit Wasser keine Spur einer fuchsinschweflige Säure rötenden Substanz an das Wasser abgibt, muß die Gesamtmenge Acetaldehyd aus dem Essigester entstehen, da bei der Ozonisation in Chloroformlösung fast nichts davon gebildet wird.

Kohlendioxyd.

a) *qualitativ.* Leitet man das dem Kühler entströmende Gas durch Barytlauge, so erhält man sofort einen starken Niederschlag von Bariumcarbonat, deshalb wurde für die quantitative Bestimmung nur eine kleine Menge Ozonid verwendet.

b) *quantitativ.* 2,438 g Ozonid wurden im eben beschriebenen Apparat zersetzt, die Gase durch Wasserstoff in einen Geislerschen Kaliapparat gedrängt. Gefunden wurde 11,8 mg CO_2 oder 7,3 g aus 1,500 g.

Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasserstoff

wurden in einem Versuch nebeneinander bestimmt.

5,671 g Ozonid wurden im Kohlensäurestrom mit Wasser verkocht und die Gase nach dem Passieren der vorhin beschriebenen Vorlage in einer Bürette über Kalilauge aufgefangen. Es resultierten im ganzen 25,2 ccm Gasgemisch bei 19° und 745 mm. Dieses Gemisch wurde

[1]) Kurt Oppenheim, Zur Kenntnis der aliphatischen Aldehyde. Inaug.-Diss. Kiel 1911.

Digitized by Google

in eine Hempelsche Pipette über Phosphor gebracht, wobei eine Abnahme von 1,8 ccm eintrat, die als Sauerstoff anzusprechen sind. Die übrig gebliebenen 23,4 ccm wurden 1 Tag über frisch bereiteter ammoniakalischer Kupferlösung stehen gelassen, wodurch eine weitere Abnahme von 5,4 ccm stattfand, dieselbe ist als Betrag für das Kohlenoxyd anzurechnen. Die noch verbleibenden 18 ccm sind fast reiner *Wasserstoff*, sie verbrannten mit O_2 gemischt mit einem leichten Knall vollständig. — In Prozenten ausgedrückt entstehen also ungefähr 0,044 Proz. H, 0,18 Proz. CO, 0,07 Proz. O.

Wasserstoffsuperoxyd

war in der verkochten Lösung des Ozonids leicht nachzuweisen. Die titrimetrische Bestimmung ergab etwa 1,04 Proz. H_2O_2.

II. *Isolierung und Trennung des Gemisches der Aldehyde und Ketone.*

Die vom Harz abfiltrierte wäßrige Lösung, welche die Zersetzungsprodukte des Regeneratozonids enthält, ist schwach gelb gefärbt, sie reduziert stark Fehlingsche Lösung, liefert stark die Pyrrolprobe, gibt aber keine Reaktion mit Eisenchlorid, woraus die Abwesenheit von Malondialdehyd hervorgeht.

Zur Trennung von den Säuren wird zunächst unter Turbinieren mit Calciumcarbonat sorgfältig neutralisiert, dabei fällt ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und besonders untersucht worden ist (vgl. S. 217). Nach dem Neutralisieren wird filtriert und im Vakuum bei etwa 50—70° Heizbadtemperatur aus einem Porzellanapparat mit abnehmbarer Glashaube abdestilliert, bis der Rückstand fest wird. Man kann ihn dann gut aus dem Porzellanuntersatz herauskratzen, zerkleinern und im Soxhlet zur vollkommenen Trennung der Ketone von den Calciumsalzen mit Äther behandeln. Die Extraktion wird so lange wiederholt (fünfmal), bis die Calciumsalze weiß

Digitized by Google

geworden sind und sich nach dem Pulvern durch ein Haarsieb sieben lassen. Sie sollen dann nur mehr ganz schwach die Pyrrolprobe liefern. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert häufig ein weißer, fester Körper in kleinen Mengen aus, der roh bei 114° schmilzt, wahrscheinlich ist es das S. 215 beschriebene Tetraketon, das bei 123° schmilzt. Das wäßrige Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und 10—20 mal ausgeäthert und dieser Anteil mit der durch Extraktion der Calciumsalze direkt gewonnenen ätherischen Lösung vereint. Darauf wird mit langem Glasdephlegmator[1]) vom Äther möglichst vollkommen befreit und der Rückstand mit Magnesiumsulfat getrocknet. Dieses Aldehyd-Ketongemisch ist eine helle, schwach bräunlich gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die sich erst bei höherer Temperatur dunkler färbt. Sie enthält außer den Ketonen noch immer kleine Mengen von Ameisensäure und wahrscheinlich eines Peroxyds des Lävulinaldehyds, welches sich beim Erhitzen in Lävulinsäure umlagert. Vom Lävulinaldehyd verbleibt ein großer Teil in dem mit Kochsalz zersetzten wäßrigen Destillat, da er sich nur schwer ausäthern läßt. Deshalb wird dieser mit Wasserdampf behandelt, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch wenig Fehlingsche Lösung reduziert, darauf mit essigsaurem Phenylhydrazin und einigen Kubikzentimetern Salzsäure versetzt, wobei sich das *Phenylmethyldihydropyridazin* sofort als hellgelber Krystallbrei sehr rein abscheidet. Man erhielt so etwa 94 g Pyridazin aus 1000 g Regenerat I, welche etwa 55 g Lävulinaldehyd entsprechen, dazu kommt noch der Anteil, der durch Destillation aus dem Ketongemisch gewonnen wurde.

Aus 1700 g rohem Ozonid aus etwa 1000 g Regenerat erhielt man insgesamt 350 g Aldehyd-Ketongemisch, außer den eben erwähnten 55 g Lävulinaldehyd, also im

[1]) Ich benutzte die neue Form Birectificator, siehe Katalog Nr. 158 (13/14). 5516 der Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, die ausgezeichnet wirken.

Digitized by Google

ganzen 405 g. Den Acetaldehyd ziehen wir nicht in Rechnung.

Das Aldehyd-Ketongemisch wird nun bei niedrigstem Vakuum[1]) zunächst mittelst Aufsatz — 4kuglige Kolonne mit evakuiertem Glasmantel — fraktioniert, die Vorlagen werden bei den Fraktionen bis 80° mit Kohlensäure-Äther, später mit Eis-Kochsalz gekühlt. Man trägt auch von Anfang an Sorge, einen Destillierkolben mit weitem Ableitungsrohr zu nehmen, weil die späteren Fraktionen beim Übergehen krystallisieren und dasselbe leicht verstopfen. Wenn man die Fraktionierung nicht im Hochvakuum, sondern bei 10 mm Druck vornimmt, erhält man viel mehr pechartigen Rückstand, und die höheren Fraktionen krystallisieren viel schwerer.

Zwischen Vorlage und Pumpe wird noch ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß geschaltet, welches die Tension herabsetzen soll.

Man erhält so folgende Hauptfraktionen bei 0,3 bis 0,5 mm Druck.

I. —100° etwa 120 g mit Aufsatz destilliert.
II. 100—130° etwa 40 g ohne Aufsatz destilliert.
III. 130—150° etwa 65 g krystallisiert.
IV. 150—250° etwa 50 g krystallisiert. Der Druck steigt beim Destillieren gewöhnlich auf 1—2 mm, da Zersetzung eintritt.
V. Rückstand pechartig etwa 92 g.

Hauptfraktion I.

Nachdem dieselbe von den höheren Fraktionen abgetrennt ist, kann die weitere Verarbeitung mit Aufsatz *bei 10—12 mm Druck* an der Wasserstrahlluftpumpe vorgenommen werden.

Sie zerfällt in folgende Unterfraktionen:

---

[1]) Ich benutze jetzt hierzu nicht mehr die Geryk-Ölpumpe, sondern die viel schneller wirkende *Kapselpumpe* von Leybold Nachf., Köln a./Rh. Dieselbe ist zudem auch nicht unwesentlich billiger.

Digitized by Google

Ia. —95 enthält hauptsächlich Lävulinaldehyd, einen Körper, der Brom entfärbt, und noch etwas Ameisensäure.

Bei nochmaligem Fraktionieren erhält man

Ia_1. 30—55° Ameisensäure und Lävulinaldehydvorlauf.

Ia_2. 75—85 fast reinen Lävulinaldehyd,

Ia_3. 85—95 entfärbt Brom, liefert eine kleine Menge eines schwer löslichen Semicarbazons vom Schmelzp. 204° und ist wahrscheinlich Methylcyclohexenon. Der Rückstand hiervon wurde zu Ia gegeben.

Ib. 95—125° farblose Flüssigkeit, krystallisiert leicht zu weißen, strahligen Gebilden, die am besten abgepreßt werden. Dieselben sind als **Diacetylpropan** erkannt und schon anderweitig[1]) beschrieben worden.

Für die frühere Publikation ist folgendes nachzutragen. Es ist uns entgangen, daß einerseits von Baeyer u. Piccard[2]) schon ein Methyldiacetylpropan

$$CH_3.CO.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CO.CH_3$$

kurz beschrieben worden ist, andererseits Perkin jr.[3]) das Diacetylpropan selbst auf synthetischem Wege bereitet hat. Da letztere Veröffentlichung ohne Angabe von Analysen erfolgte, ist sie nicht im Zentralblatt referiert worden. Perkin gibt als Schmelzp. 31° an, während wir 33—34° fanden.

Es sei ferner erwähnt, daß die abgepreßten Öle beim Einstellen in Eis-Kochsalz wieder erstarren und man durch mehrfache Wiederholung noch eine ganze Portion, aber nicht alles, Diacetylpropan abtrennen kann. Fraktioniert man nämlich wieder im Vakuum, so erhält man von neuem die Fraktion 95—125°, die schön krystallisiert usw. Schließlich wurden hierbei insgesamt etwa 87 g des reinen *Diacetylpropans* isoliert, das ist ungefähr

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 784 (1914).

[2]) Diese Annalen **384**, 222 (1911).

[3]) R. G. Fargher u. W. H. Perkin jr., Proc. chem. Soc. **29**, 73 (1913), vgl. a. d. kürzlich erschienene Mitteilung, Journ. chem. Soc. **105**, 1353 (1914).

Digitized by Google

ebensoviel, wie man Lävulinaldehyd gewinnt, allerdings ist diesem noch die Lävulinsäure hinzuzuzetzen. Der Siedepunkt des reinen Diacetylpropans liegt bei 221—222° bei 764 mm und bei 96,5—97° unter 10—11 mm, im Hochvakuum 0,3 mm siedet es bedeutend niedriger, etwa um 70°.

Ic. Untersuchung des vom Diacetylpropan abgepreßten Öles.

Dieses Öl läßt sich beim Destillieren bei 0,4 mm Druck in mehrere Fraktionen zerlegen.

1. 75—92°, wenig Vorlauf, enthielt noch etwas Lävulinaldehyd und Methylcyclohexenon.

2. 92—100° (92—94°), gibt fast quantitativ ein weißes beständiges Silbersalz, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert in strahligen Gebilden anschießt. Bei der Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz stellte sich heraus, daß fast reines lävulinsaures Silber vorlag.

0,1206 g gaben 0,1213 CO_2 und 0,0349 H_2O.
0,2551 g „ 0,160 AgCl.

	Ber. für $C_5H_7O_3Ag$	Gef.
C	27,53	27,43
H	3,16	3,23
Ag	48,4	47,2

Zur weiteren Identifizierung wurde das Silbersalz in Wasser aufgenommen und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat vom Silbersulfid wurde im Vakuum eingedampft und destilliert. Das Öl sott konstant bei 138° unter 8—9 mm Druck und erwies sich als reine *Lävulinsäure* vom Schmelzp. 33—34°. Das daraus bereitete Phenylhydrazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 106—107° (108° nach E. Fischer).

Id. Rückstand krystallisiert, wurde mit der Hauptfraktion III vereint.

Digitized by Google

Hauptfraktion II.

100—130°, unter 0,3 mm ergab bei der weiteren Fraktionierung folgende Bestandteile:

IIa. 114—118°, unter 1 mm. Größter Anteil besteht geradeso wie die Fraktion Ic_2 hauptsächlich aus *Lävulinsäure*, da sie das schon beschriebene Silbersalz liefert. Es wurde hieraus noch das Semicarbazon hergestellt und der Schmelzp. 185—186° gefunden, während Blaise 187° angibt.

An dieser Stelle ist es angebracht, die Frage nach der Herkunft der Lävulinsäure in den Fraktionen Ic_2 und IIa zu erörtern. Da diese Säure gefälltes Calcium carbonat leicht und quantitativ unter Bildung ihrer Calciumsalze zersetzt, so ist es ausgeschlossen, daß der in diesen Fraktionen vorhandene Anteil schon vor der Neutralisation als freie Lävulinsäure vorhanden gewesen ist. Er muß vielmehr in der wäßrigen Lösung zunächst in einer anderen Form von nicht so saurem Charakter enthalten sein, welche sich erst nachher beim Erhitzen während des Destillationsprozesses in freie Lävulinsäure umlagert. Da während dieser Destillation bei den Temperaturen von 80—120° andauernd der Druck schwankt und der Kolbeninhalt sich verfärbt, einmal sogar eine heftige Explosion eintrat, so muß hier eine Zersetzung stattfinden. Diese Befunde wären am besten dahin zu deuten, daß bei der Zerlegung des Ozonids durch Wasser ein Teil des Restes $=C.CH_2.CH_2.C=$ als *Mono-*

$$\dot{C}H_3$$

peroxyd herausgespalten wird, welches sich dann beim langsamen Erhitzen in Lävulinsäure umlagert. Alle Versuche das Peroxyd

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}O\\ |\\ O\end{cases}$$

selbst zu fassen, sind fehlgeschlagen.

Das früher erwähnte Diperoxyd verhält sich beim Erhitzen in anderer Weise. — Übrigens wurden ganz

Digitized by Google

analoge Beobachtungen bei dem Studium der Zersetzungsprodukte des normalen Kautschukozonids gemacht.

IIb. Nach 118° steigt der Siedepunkt schnell auf 130°, wobei ein schön krystallisierender Körper übergeht. Deswegen wurde der gesamte, über 118° siedende Rückstand mit der Hauptfraktion III vereint.

Hauptfraktion III.

130—150°, erstarrt ganz und gar in schönen, großen, strahligen Blättern. Zur Isolierung dieses Körpers, des **Undekatrions,** wird die gesamte Masse mit Alkohol angerührt, wobei eine ölige Beimischung in Lösung geht, während der krystallisierte Bestandteil abgepreßt werden kann. Viermal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man ihn in Form weißer, loser, sehr leichter Krystallblätter vom Schmelzp. 93—94°. Wir erhielten insgesamt ungefähr 20 g rein.

I. 0,1254 g gaben 0,3079 CO_2 und 0,1045 H_2O.
II. 0,1275 g „ 0,3147 CO_2 „ 0,1062 H_2O.
III. 0,1182 g „ 0,2905 CO_2 „ 0,0987 H_2O.
IV. 0,1213 g „ 0,2466 CO_2 „ 0,1004 H_2O.

I. war über konz. H_2SO_4 im Vakuum getrocknet.
II. u. III. über P_2O_5 im Vakuum bei 60° getrocknet.
IV. war im Vakuum destilliert, 0,6 mm 110—145°, sublimiert stark.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_3$	Gef. I	II	III	IV
C	66,7	66,96	67,32	67,03	66,69
H	9,1	9,33	9,32	9,34	9,26

Molbestimmung nach Raoult im Beckmannschen Apparat.
I. Benzol 25,51 g, 0,2003 g Substanz, D 0,200.
II. Eisessig 26,726 g, 0,1635 g Substanz, D 0,125.

	Ber.	Gef. I	II
M	196	196	197,7

Nach diesen Resultaten liegt zweifellos eine Verbindung der Formel $C_{11}H_{18}O_3$ vor. Der Körper ist in wenig Äther schwer löslich, ebenso in Petroläther und wird in Alkohol, Benzol, Essigester etwas leichter auf-

Digitized by Google

genommen. Von Wasser wird er in der Siedehitze glatt gelöst und krystallisiert beim Erkalten daraus besonders schön. Er reduziert schwach Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion und entfärbt nicht Brom in Eisessig.

Die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge beim schwachen Erwärmen ein Öl ab, welches aromatisch riecht. Kurz, der Körper zeigt alle Reaktionen wie das Diacetylpropan und muß demnach eine ähnliche Konstitution wie dieses besitzen.

Er ist ein Triketon, denn er liefert mit Hydroxylamin ein *Trioxim*, mit Semicarbazid ein *Trisemicarbazon* und mit p-Nitrophenylhydrazin ein Hydrazon.

Undekatrioxim wird erhalten durch Eintragen einer alkoholischen Lösung molekularer Mengen des Ketons in eine durch Natriumcarbonat neutralisierte wäßrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat. Aus der Reaktionsmasse scheidet sich das Oxim nach 24stündigem Stehen in langen Nadeln in fast quantitativer Ausbeute ab, welche zweimal aus Essigester und Petroläther umkrystallisiert bei 123—124° schmelzen. Fügt man umgekehrt die Hydroxylaminlösung zum Triketon, so erhält man ein Gemisch von Tri- und Dioxim.[1])

0,1306 g, im Vakuum bei 100° getrocknet, gaben 0,2592 CO_2 und 0,1020 H_2O.

0,1230 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 20° und 762,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{21}O_3N_3$	Gef.
C	54,3	54,13
H	8,6	8,73
N	17,3	17,55

Undekatrisemicarbazon bildet eine weiße, undeutlich krystallisierende Masse, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 205—206° schmilzt. Trotz der darauf verwandten Mühe konnte ein ganz reines Präparat nicht erhalten werden. Das

[1]) Vgl. das Verhalten von Acetylaceton gegen Hydroxylamin, Harries und Haga, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1192 (1899).

Digitized by Google

Triketon verhält sich also bei der Behandlung mit Semicarbazid nach der v. Baeyer-Thieleschen Methode ähnlich wie das Diacetylpropan.[1]) Immerhin zeigen die Analysenwerte einwandfrei an, daß ein Trisemicarbazon vorliegt.

0,1266 g gaben 0,2076 CO_2 und 0,0852 H_2O.
0,1354 g „ 38,7 ccm Stickgas bei 20° und 764,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{27}O_3N_9$	Gef.
C	45,49	44,72
H	7,37	7,53
N	34,14	32,87

Innere Kondensation des Undekatrions.

Zu diesem Zweck wurden 2,7 g des krystallisierenden Triketon in 200 ccm Alkohol gelöst und mit etwa 0,27 g Natrium in 750 ccm Alkohol vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot. Nach 24 stündigem Stehen wird Kohlendioxyd eingeleitet, der Alkohol im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Nach dessen Verdunstung hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, welches bei 130—140° unter 0,6 mm Druck mit hellgelber Farbe siedet. Da das Destillat nicht erstarrt, wurde es mit Semicarbazid nach Baeyer-Thiele angesetzt, wobei sofort das Semicarbazon als weiße, krystallisierende Masse ausfällt. Dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmolz das Präparat bei 210°. Nach den Resultaten der Analyse liegt ein Monosemicarbazon vor, so daß eine doppelte Kondensation bei dem Triketon eingetreten sein muß. Vgl. Einleitung S. 189. Das Kondensationsprodukt entfärbt nicht Brom in Eisessig, ein Moment, welches ebenfalls für die früher gegebene Konstitution spricht.

0,0928 g gaben 15,9 ccm Stickgas bei 21° u. 759,9 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{17}N_3O$	Gef.
N	19,2	19,5

Die *Mutterlauge* vom abgepreßten Triketon enthält

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

ein dickes, gelbes Öl, welches bei der Destillation im Hochvakuum unter 0,3 mm bei 130—150° destilliert und bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Feste Derivate konnten daraus nicht erhalten werden, doch scheint es noch Ketoneigenschaften zu besitzen, da es Fehlingsche Lösung beim Erwärmen schwach reduziert. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß es ein Anhydrisierungsprodukt des Triketons ist. Der bei der Destillation verbleibende Rückstand, über 150° siedend, wurde zur Hauptfraktion IV gegeben.

Hauptfraktion IV. 150—250°.

Nach 150° steigt das Thermometer schnell auf 185—195°, wo man einen Stillstand beobachtet. Es gehen dicke, gelbe Öle über, die zum Teil krystallinisch erstarren.

Es wurden davon folgende Unterfraktionen genommen:

IV¹. 150—185°, 0,5 mm, wenig. Krystallisiert nach einiger Zeit, die Krystalle sind noch etwas Triketon.

IV². 185—210, 0,5 mm, Hauptanteil, krystallisiert langsam, die Krystalle werden dadurch abgeschieden, daß man die Fraktion in wenig Essigester löst und mit viel absolutem Äther fällt. Hierbei krystallisiert in feinen weißen Blättchen ein Körper, das **Pentadekatetron**, welches abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°.

Die Ausbeute ist gering.

0,1389 g, im Vakuum getr., gaben 0,3395 CO_2 und 0,1100 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{24}O_4$	Gef.
C	67,1	66,66
H	8,90	8,86

Molbestimmung nach Raoult im Beckmannschen Apparat: Eisessig 20,4 g; 0,1495 g Substanz; D. 0,110.

	Ber.	Gef.
M	268,2	269,2

Der Körper zeigt ganz dieselben Eigenschaften gegenüber Fehlingscher Lösung, Silberlösung, Eisenchlorid und

Digitized by Google

Brom in Eisessig wie das Triketon, nur ist er in allen Lösungsmitteln schwerer löslich, er wird aber noch von heißem Wasser aufgenommen und krystallisiert daraus ganz ebenso wie der erstere beim Erkalten wieder heraus.

Er ist ein Tetraketon, wie aus seinem Verhalten gegen Hydroxylamin hervorgeht. Nach der dort angegebenen Methode bereitet, erhält man ein in undeutlichen Aggregaten krystallisierendes Oxim, welches aus heißem Eisessig umkrystallisiert bei 112—113° unter Aufschäumen schmilzt.

0,1083 g gaben 0,2170 CO_2 und 0,0834 H_2O.
0,0858 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 18° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{28}O_4N_4$	Gef.
C	54,8	54,65
H	8,6	8,61
N	17,07	16,74

Nach diesem Resultat muß ein *Tetroxim* vorliegen, da sich für ein Trioxim 13 Proz. N berechnen.

Da das krystallisierende Tetraketon nur in geringer Menge entsteht, konnten vorläufig keine weiteren Versuche damit angestellt werden. Seine Existenz erscheint aber als bewiesen.

Die aus der Essigester-Äther-Mutterlauge durch Abdampfen erhältlichen Öle wurden im Hochvakuum fraktioniert, wobei sie wieder denselben Siedepunkt anzeigten. Sie besitzen Ketoneigenschaften, feste Derivate konnten aber bisher daraus nicht erhalten werden.

Zu bemerken ist, daß über 210° bei 0,5 mm nur wenige Tropfen eines sehr dicken braunen Öles übergehen, die darauf hinweisen könnten, daß das Tetraketon noch nicht das letzte, hohe, kettenförmige Keton ist, welches beim Abbau des Regenerats I entsteht. Nach unserer Meinung sind aber diese dicken Öle nur Kondensationsprodukte des Tetraketons bzw. Triketons. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage sammelt sich nämlich immer bei der Destillation der höher siedenden Fraktionen (von 130° an) eine nicht unbeträchtliche

Digitized by Google

Menge Wasser an, woraus man darauf schließen kann, daß bei derselben eine teilweise Anhydrisierung erfolgt.

Der pechartige Rückstand ist auch Gegenstand der eingehenden Untersuchung gewesen; da bei den Destillationsversuchen stets starke Zersetzungserscheinungen auftraten, machten wir den Versuch durch Nebeneinanderschaltung zweier Vakuumpumpen, Kapsel- und Geryk-Ölpumpe, diesem vorzubeugen und ein möglichst niedriges Vakuum einzuhalten. Indes ohne Erfolg.

Verarbeitung der Calciumsalze der Säuren.

Die Calciumsalze bilden eine feste, weiße bis gelbe, fein pulverige Masse, die nicht hygroskopisch ist. Man erhält aus 1000 g Regenerat 1500 g lösliche Calciumsalze[1]) mit einem Gehalt von etwa 15 Proz. Ca. Beim Lösen in Wasser scheiden sich geringe Mengen einer harzartigen Substanz ab, von denen man bei der Verarbeitung abfiltriert.

A. *Der schwer lösliche Anteil.*

Wie S. 206 erwähnt wurde, entsteht beim Neutralisieren der wäßrigen Lösung, welche man bei der Ozonidspaltung erhält, mit Calciumcarbonat ein schwer löslicher Niederschlag, der ein Gemenge von verschiedenen Salzen von Säuren enthält. Unter diesen ist eine Spur *Oxalsäure* nachweisbar. Malonsäure fehlt vollständig; das übrige sind leicht verharzende, hochmolekulare Säuren, deren Natur nicht weiter aufgeklärt werden konnte. Da dieser Anteil nur gering ist, so haben wir uns nicht eingehender damit beschäftigt.

B. *Direkte Fraktionierung des Säuregemisches.*

Zur Isolierung der Säuren wurden 500 g Calciumsalze mit 500 g Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade zur Lösung gebracht, dann unter guter Kühlung

[1]) Von diesen sind 540 g Calciumacetat abzuziehen, die von der Oxydation des Essigesters (20 kg) herrühren.

Digitized by Google

mit einem eiskalt gehaltenen Gemisch von 800 g Wasser und 400 g konz. H_2SO_4 zersetzt. Hierbei erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Calciumsulfat. Es ist nicht leicht, aus diesem Magma die Säuren durch Äther zu isolieren. Eingehende Untersuchungen haben aber ergeben, daß dies immerhin noch die beste Methode ist. Setzt man nämlich die Säuren durch Chlorwasserstoffsäure in Freiheit, so erleidet man sehr große Verluste, insofern ein großer Teil der Säuren verharzt. Die ganze Masse wird schwarzbraun. Bei der angegebenen Art und Weise der Neutralisierung findet keine Verharzung statt.

Der Brei von Calciumsulfat wird zuerst in einer großen weithalsigen Pulverflasche mit Äther wiederholt durchgeschüttelt, darauf wird der Gips in mehreren Portionen auf der Nutsche abgesaugt, mit wenig Wasser ausgekocht, die wäßrigen Filtrate damit vereint, mit Magnesiumsulfat gesättigt und etwa zwölfmal ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen wurden nun sorgfältig an dem vorher beschriebenen Dephlegmator eingedampft, der gelbbraune, ölige, mit Magnesiumsulfat getrocknete Rückstand wog 246 g. Dies entspricht, wenn man aus der isolierten Menge Ameisensäure und Lävulinsäure das Calciumsalz berechnet, nur etwa 400 g davon.

Das Säuregemisch wurde nun zuerst bei 8—12 mm Druck aus dem Ölbad, Heiztemperatur bis 110°, destilliert.

Hauptfraktion I, bis 60°, betrug 106 g und bestand aus einem Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure. Die Fraktion wurde bei gewöhnlichem Druck mit einem Dephlegmator rektifiziert und ging bei 105—108° über. Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure und Essigsäure wurde in einem besonderen Versuch (siehe diesen) ausgeführt.

Hauptfraktion II, 0,5—1 mm, beginnt bei 70° zu destillieren, das Thermometer steigt schnell bis 110°. Während der Destillation finden wieder Druckschwankungen statt, es entwickelt sich Kohlendioxyd, und

Digitized by Google

Essigsäure entweicht. Beide Substanzen kondensieren sich in der mit flüssiger Luft gekühlten zweiten Vorlage und konnten dort identifiziert werden. Nachdem diese Temperatur überschritten ist, hören die Druckschwankungen und Zersetzungserscheinungen auf, bis das Thermometer über 160° steigt. Der in der ersten Vorlage sich kondensierende Anteil betrug etwa 25 g und erwies sich beim nochmaligen Rektifizieren als fast reine **Lävulinsäure**. Siedep. 102—108° bei 0,5—0,7 mm Druck, erstarrt in Eis und liefert sofort ein weißes, festes Phenylhydrazon, Schmelzp. 107—108°.

Hauptfraktion III. Siedep. 125—130° unter 0,5—1 mm. Auch diese Fraktion sott bei nochmaligem Rektiffizieren unter 0,5—0,7 mm größtenteils bei 102—108°, doch schien diese *Lävulinsäure*, obwohl sie auch sofort ein festes Phenylhydrazon ergab, nicht mehr so ganz rein zu sein.

Ein geringer Nachlauf sott bei 120—130° unter 0,5 mm, im ganzen 30 g.

Hauptfraktion IV. Dickes Öl, 10 g, welches zum Teil erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, auf Ton gestrichen zeigten sie zunächst den Schmelzp. 115—118°, aus heißem Essigester umkrystallisiert stieg der Schmelzpunkt auf 118—120°. — Die Ausbeute war minimal. — Nach der Analyse und dem Schmelzpunkt und Eigenschaften liegt *Bernsteinsäureanhydrid* vor:

0,1235 g gaben 0,2184 CO_2 und 0,0455 H_2O.

	Ber. für $C_4H_4O_3$	Gef.
C	48,00	48,21
H	4,00	4,12

Hauptfraktion V. Siedep. 150—180°, 0,5 mm.

Dickes Öl, 10 g, läßt sich schwer destillieren und beginnt sich zu zersetzen. Daraus konnte bisher kein krystallisierender Körper isoliert werden.

Rückstand VI. 30 g. Dunkle, harzartige Masse, in Alkohol löslich.

Digitized by Google

Es wurden erhalten:

etwa	106 g	Ameisensäure und Essigsäure
„	50 „	Lävulinsäure
„	25 „	höher sied. Öle
„	30 „	Rückstand
Summa: etwa	205 g.	

Bei der Destillation war also wieder ein Verlust von etwa 40 g entstanden.

C. Direkte Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

Zu diesem Zwecke wurden die Calciumsalze mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf so lange behandelt, bis das Übergehende nur noch schwach sauer reagierte. Hierbei sei bemerkt, daß diese Operation sehr lange dauert, gerade als wenn ein Teil der höher molekularen Säuren sich unter Abgabe von niederen Fettsäuren zersetzte, auch geringe Mengen Kohlendioxyd wurden hierbei gebildet. 5 g Ca-Salz wurden mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf behandelt, das Destillat auf 500 ccm aufgefüllt und mit $^1/_{10}$ norm. KOH titriert, die gesamte flüchtige Säuremenge betrug, da 10 ccm 7,3 ccm KOH verbrauchten, 32,12 Proz. der in den Calciumsalzen enthaltenen Säuren, auf Ameisensäure berechnet. Zur Ermittlung der Ameisensäure und Essigsäure wurden 25 ccm des Destillats nunmehr mit Quecksilberoxyd gekocht, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert und auf 250 ccm aufgefüllt. Von diesen verbrauchten 10 ccm nunmehr nur 0,45 ccm $^1/_{10}$ norm. KOH. Daraus berechnet sich, daß 12,32 Proz. Ameisensäure und 27 Proz. Essigsäure in den Calciumsalzen vorhanden sind. Die letztere rührt von der Oxydation des als Lösungsmittel bei der Ozonisation gebrauchten Essigesters her, da in Chloroform ozonisiertes Regenerat I keine Essigsäure liefert, wie ein Kontrollversuch erwies. Wir ziehen infolgedessen die Essigsäure für die Beurteilung der Spaltungsprodukte nicht weiter in Betracht.

Digitized by Google

D. *Veresterung des Säuregemisches.*

Da die direkte Verarbeitung der Säuren keine besonders befriedigenden Resultate ergeben hatte, indem sich ein großer Anteil derselben bei der Destillation zersetzte, schritten wir dazu, die Säuren zu verestern.[1]) Wir wählten Methylalkohol, um den Siedepunkt möglichst herabzudrücken. Da die Ameisensäure und Essigsäure in einem besonderen Versuch in hinreichender Genauigkeit bestimmt war, haben wir des weiteren nur auf die Identifizierung der höher siedenden Anteile Gewicht gelegt. Wir haben die Veresterung in vier größeren Versuchen, von je 400—500 g Calciumsalzen ausgehend, durchgeführt. Wir wollen hier nur diejenige Methode wiedergeben, die sich zuletzt im allgemeinen als die zweckmäßigste erwiesen hat. Die Schwierigkeit besteht darin, daß sich ein Teil der Säureester aus wäßriger Lösung nur unvollkommen durch Äther ausschütteln läßt. Um dies zu umgehen, wurde wie folgt verfahren. Zunächst wurde der Gehalt der Calciumsalze an Calcium analytisch bestimmt, um genau die zur Neutralisierung nötige Menge Schwefelsäure berechnen zu können. Sie enthielten etwa 15 Proz. Ca.

420 g Calciumsalze wurden dann mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure, 160 g, in 320 g Wasser unter starker Kühlung verrührt; der ausgeschiedene Gips abgesaugt, mit 500 g Wasser ausgekocht und nachgewaschen. Die Filtrate wurden im Vakuum eingeengt und nochmals mit Schwefelsäure bzw. Bariumcarbonat ganz genau nach der Capillarmethode neutralisiert, dann wieder filtriert und vollständig zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft. Hierbei gehen nur Ameisensäure und Essigsäure in das wäßrige Destillat, die übrigen

[1]) Die Methode der Veresterung von bei Spaltungen komplizierter Körper entstandenen Säuren hat wohl zuerst Bredt bei seiner klassischen Untersuchung über die Konstitution des Camphers angewandt.

Digitized by Google

Säuren sind nicht mit Wasserdampf flüchtig. Sie sind nur in Essigester vollkommen löslich und werden jetzt in dem sechsfachen Volumen Methylalkohol aufgenommen und mit soviel methylalkoholischer Salzsäure versetzt, daß das Ganze eine 3prozentige Lösung bildet. Dann läßt man etwa 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Da es große Schwierigkeiten macht, die Ester nachher von der Salzsäure zu befreien (wir fanden im Silberoxyd nicht das beste Mittel), haben wir das folgende Verfahren angewandt. Zur weiteren Verarbeitung wird der größte Teil des Methylalkohols im Vakuum abgedampft, dann mit frisch gefälltem feuchtem Bariumcarbonat geschüttelt, filtriert, vollends im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingeengt und der Rückstand mit Essigester aufgenommen, um auf diese Weise vom Bariumchlorid zu trennen. Beim Trocknen des Estergemisches mit Salzen, besonders mit Kaliumcarbonat, machten wir so schlechte Erfahrungen, daß wir in der Folge lieber darauf verzichteten und direkt das Wasser im Vakuum durch Destillieren entfernten. Es gehen hierbei nur geringe Mengen von Estern, hauptsächlich Lävulinsäureester mit Wasser über, so daß man jedenfalls hierdurch keine erheblichen Verluste erleidet. Der Rückstand wurde der Destillation im Hochvakuum bei 0,3—0,5 mm unterworfen.

Hierbei wurden folgende *Hauptfraktionen* erhalten:

I. – 100° Hauptanteil, farblos, leicht beweglich;
II. – 100—130° hellgelb, erstarrt in Kältemischung.
III. – 150—160° hellgelb
IV. – 160—210° gelbes dickes Öl wenig } nicht identifiziert.
V. – 260—270° geringe Menge braun
VI. – Rückstand braunes Harz

Hauptfraktion I wurde darauf bei 12—13 mm fraktioniert. Man erhielt zwei Unterfraktionen:

Ia. 80—95°. Dieser Anteil bestand aus fast reinem Lävulinsäuremethylester. Um zu prüfen, ob etwa darin Malonsäuredimethylester, der in denselben Graden siedet,

Digitized by Google

enthalten sei, wurde die Gesamtmenge in Alkohol gelöst und mittelst essigsauren Phenylhydrazins in das Phenylhydrazon übergeführt, welches sofort krystallinisch ausfiel. Aus 13 g erhielten wir 15 g Rohprodukt. — Das noch nicht beschriebene *Phenylhydrazon des Lävulinsäuremethylesters* krystallisiert aus absolutem Alkohol, von dem es bei Siedehitze leicht aufgenommen wird, in schönen weißgelben Blättern, die sich an der Luft leicht färben. Sie schmelzen nach viermaligem Umkrystallisieren bei 105—106°.

0,1282 g, im Vakuum bei 50° getrocknet, gaben 0,3078 CO_2 und 0,0822 H_2O.

0,1275 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 15° und 774 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$	Gef.
C	65,5	65,48
H	7,3	7,17
N	12,7	12,9

Die Mutterlauge von dem Phenylhydrazon hätte den Malonester enthalten müssen. Um ihn zu isolieren, wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin behandelt, mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und der Äther eingedunstet. Es hinterblieben bei mehreren Versuchen nur ganz geringe Mengen eines Öles, die keinen Malonester enthielten.

Ib. 95—125°, war nur sehr gering und wurde daher nicht weiter untersucht. Der Rückstand wurde zu II gegeben.

Hauptfraktion II., welche zu einem festen Krystallbrei erstarrt war, wurde auf der Nutsche abgepreßt. Wir erhielten als Filterrückstand eine weiße Krystallmasse, die aus Petroläther umkrystallisiert den Schmelzp. 56° aufwies. Hiernach, sowie nach den Resultaten der Elementaranalyse ergab sich, daß reiner **Hydrochelidonsäuredimethylester** vorlag. Das Produkt lieferte ein schön krystallisierendes Phenylhydrazon vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 88°, welcher mit dem hierfür von Volhard[1]) angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmt. Zur weiteren Identifizierung wurde nach Volhard[2]) aus Acetondicarbonester und Chloressigester Hydrochelidonsäure dargestellt, verestert und verglichen, wobei sich völlige Übereinstimmung ergab.

0,1222 g gaben 0,2385 CO_2 und 0,0748 H_2O.

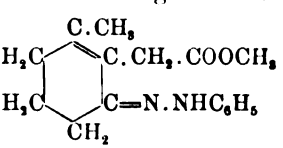
	Ber. für $C_9H_{14}O_5$	Gef.
C	53,5	53,23
H	6,9	6,85

Das von dem Hydrochelidonsäureester abgepreßte Öl wurde dann bei 12—13 mm fraktioniert.

IIa. 140—150°, hellgelb, entfärbt Brom.

IIb. 150—160°, desgleichen.

Beide Fraktionen enthalten in der Hauptsache denselben Körper, denn sie geben, in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, in gleicher Menge sofort einen in weißen langen Nadeln krystallisierenden Niederschlag, der zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bei 184—185° schmolz. Nach der Analyse ergibt sich, daß ein **Phenylhydrazon eines cyclischen Ketonesters,** des *Methylcyclohexen-1-on-3-äthancarbonsäureesters*-(2), vorliegt. Nach den S. 190 mitgeteilten Ausführungen geben wir ihm folgende Formel:



0,1268 g, bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben 0,3292 CO_2 und 0,0812 H_2O.

0,1237 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 17° und 772,6 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_2N_2$	Gef.
C	70,6	70,81
H	7,3	7,2
N	10,3	10,68

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 182°.

[1]) Volhard, diese Annalen 253, 220 (1889).

[2]) Volhard, diese Annalen 267, 104 (1892).

Digitized by Google

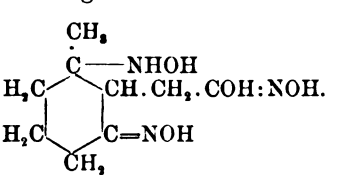
Um zu sehen, ob der Ester, wie die Formel verlangt, eine ungesättigte Bindung in α,β-Stellung zum Carbonyl enthält, versuchten wir, ihn in das **Oxaminoxim** überzuführen. Nach dem ehedem oft benutzten Verfahren[1]) wurde er mit der für 2 Mol. berechneten Menge freiem Hydroxylamin in Methylalkohol zersetzt und drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierbei schieden sich harte kleine, weiße Krystalle ab, die abgepreßt roh bei 183° schmolzen und von allen Lösungsmitteln so gut wie nicht aufgenommen wurden. Sie wurden daher zur Analyse nur mit abs. Alkohol ausgekocht und mit Äther gewaschen. Die Analysenresultate zeigen an, daß drei Moleküle Hydroxylamin in Reaktion getreten sind, daß also auch die Estergruppe in die *Hydroxamsäure* übergeführt worden ist. Diese Beobachtung ist nicht neu, da von früher ähnliche Beobachtungen vorliegen.[2])

0,1274 g, bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben 0,2196 CO_2 und 0,0854 H_2O.

0,0877 g gaben 13,9 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}N_3O_4$	Gef.
C	46,8	47,01
H	7,3	7,5
N	18,2	18,14

Der Körper ist dadurch als Oxaminoxim charakterisiert, daß er schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduziert und in Säuren und Alkalien leicht aufgenommen wird. Wir glauben, ihm folgende Formel zuweisen zu dürfen:



[1]) Vgl. Harries und Matfus, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1340 (1899).

[2]) Vgl. Harries u. Haarmann, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 252 (1904).

Digitized by Google

Aus den höher siedenden Hauptfractionen erhielten wir keinerlei krystallisierende Verbindungen. Wir gaben auch die Untersuchung derselben auf, da wir der Meinung waren, daß eine wesentliche Änderung der theoretischen Vorstellungen hierdurch nicht veranlaßt werden würde.

Übersicht über die Spaltungsprodukte aus Regenerat I in quantitativer Beziehung.

1000 g Regenerat = 1706 g Ozonid.

a) *Gasförmige Stoffe.*		d) *Säuren*, insgesamt 88,5 Proz. aus den Calciumsalzen berechnet:	
Sauerstoff	0,068 %	Ameisensäure . ca.	18,3 %
Kohlendioxyd . . .	0,845	Oxalsäure	—
Kohlenoxyd . . .	0,183	Lävulinsäure ca. .	12,—
Wasserstoff . . .	0,044	Bernsteinsäure (unregelmäßig auftretend)	1,5
b) Wasserstoffsuperoxyd	1,04	Hydrochelidonsäure .	1,7
c) *Aldehyde und Ketone.* insgesamt 35,25 Proz.		Methylcyclohexenoncarbonsäureester .	1,7
Lävulinaldehyd ca.	9,00	Undefinierte Fraktionen	20,—
Methylcyclohexenon	—	Säurerückstand (Harz)	6,4
Diacetylpropan . .	8,7	Verlust	26,9
Undekatrion . . .	0,9	e) Harzrückstand von der Ozonidspaltung	31,00 =
Pentadekatetron .	0,06		157,63 %
Undefinierte Fraktionen	8,29		
Keton-Rückstand (Harz)	9,3		

Hierbei sind die Essigsäure und der Acetaldehyd, als von der Oxydation des als Lösungsmittel angewandten Essigesters herstammend, nicht in Rechnung gezogen worden.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis der Umwandlungsprodukte der Hydrohalogenkautschukarten und über ihre thermische Dissoziation;

von *Otto Lichtenberg.*[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 14. Juli 1914.)

In der vorhergehenden Abhandlung sind eine Reihe von Aufgaben bezeichnet worden, welche für die Bearbeitung nötig erschienen, um das Gebiet der Regenerate aus den Hydrochloriden der Kautschukarten weiter aufzuklären. — Zunächst kam es darauf an, festzustellen, ob auch das Regenerat von der Guttapercha bei der Spaltung seines Ozonids ähnliche Produkte wie das Regenerat I aus Kautschuk liefern würde, insbesondere ob dabei das Diacetylpropan sich auffinden ließe.

Weiter war es wünschenswert zu erfahren, wie sich das Regenerat I aus Kautschuk bei der Wiederbehandlung mit Chlorwasserstoffsäure und abermaliger Abspaltung derselben mit Pyridin verhalten würde. Es war früher nur mitgeteilt worden[2]), daß daraus ein beständiges, der Formel $C_{10}H_{16}2HJ$ entsprechendes Hydrojodid und ein Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ gewonnen werden könne. Es blieb noch der Nachweis zu führen, ob dieses Regenerat II identisch mit Regenerat I sei oder nicht. Schließlich war darüber Klarheit zu schaffen, ob das Hydrochlorid des Kautschuks, welches durch Erhitzen im Vakuum den größten Teil seiner Chlorwasserstoffsäure abgegeben hatte, bei der Behandlung mit Pyridin ein neues Regenerat (Regenerat Ia) liefern würde.

In einem zweiten Teil dieser Untersuchung sind die

[1]) Die vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus der Inaug.-Dissert. Kiel 1914, mitgeteilt von C. Harries.

[2]) Harries u. Fonrobert, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 741 (1913).

Digitized by Google

experimentellen Resultate zusammengefaßt, welche bei der thermischen Dissoziation des Hydrochlor- bzw. Hydrobromkautschuks erhalten wurden, deren theoretische Bedeutung bereits S. 195 voriger Abhandlung auseinandergesetzt wurde. Einige Beobachtungen über das Verhalten des Kautschuks beim längeren Kochen in Toluol- bzw. Xylollösung sind angefügt worden. Sämtliche hier angeführten Untersuchungen sollen nur zur vorläufigen Orientierung mitgeteilt werden, sie sind noch nicht als erschöpfend anzusehen und sollen später noch weiter geführt werden.

Guttapercha-Regenerat.

Schon Fonrobert[1]) hatte gefunden, daß das Regenerat aus Guttapercha äußerlich dem Regenerat I aus Kautschuk sehr ähnlich ist und daß sich bei der Zersetzung seines Ozonids die Bildung von Lävulinaldehyd nachweisen läßt. Die präparative Behandlung der Guttapercha bei der Überführung in das Hydrochlorid bzw. das Regenerat ist ganz dieselbe wie sie in der Vorschrift für die Bereitung des Regenerats I aus Kautschuk gegeben wurde.

Das Ozonid wurde aus 70 g Guttapercha-Regenerat erhalten bei Anwendung von 700 g Essigester. Dasselbe wurde mit Wasser in der gleichen Weise zersetzt, wobei ein hellgelbes Harz, etwa 19 Proz. des angewandten Ozonids, ungelöst zurückblieb. Die wäßrige Spaltungsflüssigkeit wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, im Vakuum schnell eingedampft, der wäßrige Vorlauf mit Kochsalz gesättigt und 10 mal mit Äther ausgeschüttelt, die festen Calciumsalze im Soxhlet erschöpfend mit Äther extrahiert. Beide Anteile wurden vereint am Dephlegmator vom Äther befreit und der ölige Rückstand nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum bei 16 mm Druck fraktioniert. Er betrug 20,2 g.

[1]) Harries u. Fonrobert a. a. O.

Digitized by Google

Folgende Fraktionen wurden erhalten:

I. Hauptfraktion, von 70—80° siedend, betrug 1 g. Sie bestand zum größten Teil aus *Lävulinaldehyd* und *Methylcyclohexenon.*

II. Hauptfraktion, von 80—112° siedend, betrug 4,5 g.

Diese Fraktion wurde nochmals destilliert und diejenige von 90—100° gesondert aufgefangen, sie erstarrte vollkommen in Eis. Die Krystallmasse wurde, wie früher angegeben, abgepreßt und weiter gereinigt. Man erhielt so etwa 1,5 g reines *Diacetylpropan*, welches zur näheren Identifizierung in das früher beschriebene schön krystallisierende *Dioxim* umgewandelt wurde.

I. 0,1262 g gaben 0,2454 CO_2 und 0,0942 H_2O.
II. 0,1250 g „ 0,2410 CO_2 „ 0,0966 H_2O.
0,1500 g „ 23 ccm Stickgas bei 19° u. 772 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{14}O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
C	53,16	53,03	53,10
H	8,86	8,33	8,55
N	17,71	17,83	

Rückstand III betrug 8,6 g. Da hier nicht das hohe Vakuum zur weiteren Destillation angewendet wurde, verharzte der größte Teil und konnte nicht identifiziert werden.

Die Calciumsalze betrugen etwa 40 g; durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und häufiges Ausschütteln mit Äther wurden 17,5 g Säuregemisch erhalten, welches bei 12 mm direkt fraktioniert wurde.

I. Hauptfraktion, Siedep. bis 80°, betrug 5,8 g und betand aus fast reiner *Ameisensäure.*

II. Hauptfraktion von 80—155° betrug 4,3 g. Sie wurde abermals fraktioniert und dabei ein von 138—145° übergehendes Öl erhalten, welches durch Überführung in das Phenylhydrazon vom Schmelzp. 107—108° als *Lävulinsäure* identifiziert werden konnte.

III. Rückstand, pechartig, betrug 7,4 g.

Digitized by Google

Regenerat I.

Bereitung und Eigenschaften dieses Produktes sind schon früher beschrieben worden. In den hier geschilderten Umsetzungen wurde es einmal aus Benzol und Alkohol umgefällt, wodurch es bereits einen hohen Grad von Reinheit erhält. Beim Umfällen entstehen aber erhebliche Verluste.

0,1410 g gaben nach Dennstedt 0,4552 CO_2, 0,1450 H_2O und 0,0014 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,15	88,06
H	11,85	11,50
Cl	—	0,09

Fonrobert hatte bereits das Jodhydrat beschrieben, an dieser Stelle sei noch das *Chlorhydrat* erwähnt. Dasselbe wird wie das Kautschukhydrochlorid dargestellt, scheidet sich indessen durch Alkohol aus der Chloroformlösung zuerst als dunkle harzige Masse aus, welche nach längerem Stehen unter Alkohol fest wird. Es besitzt dann eine hellbraune Farbe. Es zersetzt sich zwischen 145 und 185°. Die Ausbeute ist genau so wie beim Kautschukhydrochlorid, auch die Zusammensetzung ist fast die gleiche.

0,1516 g gaben nach Dennstedt 0,3202 CO_2, 0,1152 H_2O und 0,0504 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}2HCl$	Gef.
C	57,40	57,61
H	8,68	8,50
Cl	33,92	33,25

Bromid. 2 g Regenerat I werden in Chloroform gelöst und mit 5 g Brom in Chloroform unter Eiskühlung versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird das Bromid mit Alkohol ausgefällt. Ausbeute etwa 4 g feines, weißes, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches und daraus durch Alkohol fällbares Pulver. Beginnt sich zu zersetzen bei 80—82°, färbt sich bei 120—125° braun, zersetzt sich völlig bei 140—145°.

Digitized by Google

I. 0,1202 g, nicht umgefällt, gaben 0,1296 CO_2, 0,0448 H_2O und 0,0778 Br.

II. 0,1392 g, zweimal umgefällt, gaben 0,1796 CO_2, 0,0656 H_2O und 0,0788 Br.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_{16}Br_4$	$C_{25}H_{40}Br_8$	I	II
C	26,34	30,64	29,4	35,19
H	3,51	4,08	4,17	5,27
Br	70,17	65,26	64,89	58,55

Durch das Umfällen aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol wird also eine ganz erhebliche Veränderung des Bromids hervorgerufen. Die Werte der Analyse II stimmen dann ungefähr auf eine Verbindung $C_{25}H_{38}Br_6$, welche durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff aus $C_{25}H_{40}Br_8$ hervorgegangen sein könnte. Das sogenannte *Tetrabromid*[1]) des *Parakautschuks* verliert übrigens beim Umfällen ebenfalls Bromwasserstoff, aber nicht so viel wie dasjenige des Regenerats I.

Nitrosit. Das Regenerat I verhält sich Salpetrigsäuregas gegenüber noch wie der natürliche Kautschuk. Es bildet beim kurzen Einleiten ein unlösliches, bei längerem ein in Essigester lösliches, gelbes Pulver. Die Analysenzahlen weichen erheblich von denjenigen, welche beim Kautschuk gefunden wurden, ab. Beobachtet wurde für das zweite, dreimal aus Essigester-Äther umgefällte, der Zersetzungspunkt 130° bzw. 155—160°.

0,1233 g, vakuumtrocken, gaben 0,2029 CO_2 und 0,0040 H_2O.
0,1336 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O_7$	Gef.
C	41,52	44,88
H	5,20	5,50
N	14,53	12,21

Regenerat Ia.

12 g des 7 Tage lang bei 100° im Vakuum im Ölbade behandelten Kautschukhydrochlorids wurden in der angegebenen Weise mit Pyridin regeneriert. Das Regene-

[1]) Vgl. die Inaug.-Diss. Lichtenberg.

Digitized by Google

rat wurde gewaschen, aber nochmals in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt. Das Produkt setzt sich im Gegensatz zum Kautschuk selbst schwer ab. Die Abscheidung ist erst beim Stehen nach mehreren Tagen beendet. Es ist durchsichtig, hellbraun und sehr elastisch. Eine Analyse nach Dennstedt zeigt, daß es praktisch chlorfrei war, aber sehr leicht Sauerstoff absorbierte.

0,1312 g, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, gaben 0,4162 CO_2, 0,1322 H_2O und 0,0082 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,15	86,52
H	11,85	11,27
Cl	—	0,06

Hydrochlorid. Das Regenerat Ia liefert analog wie der Kautschuk, in Chloroformlösung mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, beim Ausfällen mit Alkohol ein festes Hydrochlorid von graubrauner Farbe.

Im Vakuum getrocknet und direkt analysiert ergibt es folgende Werte, die von denen des Regenerats I abweichen, denen von Regenerat II aber nahe kommen.

0,1170 g gaben nach Dennstedt 0,2650 CO_2, 0,0998 H_2O und 0,0318 Cl.

	Ber. für			Gef.
	$C_{10}H_{16}2HCl$	$C_{20}H_{32}3HCl$	$C_{25}H_{40}4HCl$	
C	57,40	63,16	61,7	61,77
H	8,68	9,21	9,05	9,54
Cl	33,92	27,90	29,2	27,18

Nitrosit. Das Regenerat Ia liefert beim kurzen Behandeln mit Salpetrigsäuregas kein unlösliches Nitrosit wie das Regenerat I. Das ausfallende Produkt kann sofort in Essigester aufgenommen und durch Äther gefällt werden. Nach dreimaligem Umfällen zeigt es folgende Zersetzungserscheinungen. Bei etwa 90° beginnende Zersetzung, bei etwa 130° Braunfärbung, bei etwa 190° völlige Zersetzung.

0,1088 g, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1808 CO_2 und 0,0764 H_2O.

0,1042 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 20° und 765,4 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O_7$	Gef.
C	41,52	45,31
H	5,2	7,85
N	14,52	10,80

Die Werte entfernen sich also noch weiter von denen, welche bei der Nitrosierung des Kautschuks gefunden wurden. Da aber das Regenerat Ia kein unlösliches Nitrosit liefert, so geht daraus hervor, daß es vom Regenerat I verschieden sein muß.

Das Ozonid von diesem Körper und seine Zersetzung durch Wasser ist noch nicht studiert worden.

Regenerat II.

290 g Hydrochlorid des Regenerats I wurden mit 2,4 kg wasserfreiem Pyridin 24 Std. auf etwa 140° im Autoklaven erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschah genau nach der in der ersten Abhandlung gegebenen Methode. Man erhielt schließlich ein dehnbares Fell von violettschwarzer Farbe, die Ausbeute betrug etwa 130 g Rohprodukt. Die Löslichkeit dieses Stoffes in Benzol ist bedeutend größer als diejenige des Kautschuks, auch scheidet es sich beim Ausfällen durch Alkohol viel schwerer ab und man arbeitet dabei mit großen Verlusten. Ein solches umgefälltes, im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Präparat lieferte folgende Werte bei der Analyse:

0,1326 g gaben 0,4196 CO_2, 0,1404 H_2O und 0,0004 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,15	86,31
H	11,72	11,82
Cl	—	0,03

Hydrochlorid, bräunliches Pulver, beginnt sich bei 135—140° zu zersetzen und ist bei 180—185° völlig zersetzt. Ausbeute etwa 70 Proz.

0,1146 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,2570 CO_2, 0,0998 H_2O und 0,0318 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}2HCl$	Gef.
C	57,40	63,16
H	8,68	9,74
Cl	33,92	27,75

Digitized by Google

Diese Werte erinnern an die Zusammensetzung des Hydrochlorids vom Regenerat Ia, mit dem es auch in anderer Beziehung übereinstimmt.

Bromid. 1 g lieferte 2,1 g Ausbeute. Braunweiße Flocken, welche sich bei 115—120° zu zersetzen beginnen und bei 140—145° völlig zersetzen. Nach zweimaligem Umfällen aus Schwefelkohlenstoff-Ligroin zersetzen sie sich erst bei 160° völlig.

I. 0,1268 g (nicht umgefällt) gaben 0,1638 CO_2, 0,0604 H_2O und 0,0742 Br.

II. 0,1254 g (umgefällt) gaben 0,1778 CO_2, 0,0708 H_2O und 0,0642 Br.

	Ber. für $C_{25}H_{40}Br_6$	Gef. I	Gef. II
C	36,63	35,23	38,67
H	4,88	5,31	6,32
Br	58,55	58,53	51,22

Der Körper verliert also durch Umfällen noch beträchtlich mehr Brom als die Bromide der anderen Regenerate.

Nitrosit. Aus dem Regenerat II gewinnt man bei der Behandlung N_2O_3 kein unlösliches Produkt mehr, sondern ein in Essigester leicht lösliches, gelbes Pulver vom Zersetzungsp. 130—135°.

Zur Analyse wurde ein dreimal aus Essigester-Äther umgefälltes und im Vakuum getrocknetes Präparat verwandt.

0,1186 g gaben 0,1932 CO_2 und 0,0808 H_2O.

0,1414 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O_7$	Gef.
C	41,52	44,42
H	5,20	7,62
N	14,53	11,79

Ozonid. Dieser Körper, mit gewaschenem, starkem Ozon in Essigesterlösung bereitet, bildet ein goldgelbes, dickes Öl, welches man in quantitativer Ausbeute erhält.

0,1572 g, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, gaben 0,2868 CO_2 und 0,0986 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef.
C	51,70	49,75
H	7,01	6,95

Die Spaltungskurve dieses Ozonids weicht etwas von derjenigen des Regenerats I ab.[1])

Spaltungsversuche mit dem Ozonid.

Zu diesen Versuchen wurden 120 g Regenerat II benutzt, in Essigester ozonisiert und nach dem Abdampfen desselben im Vakuum etwa 194 g Ozonid erhalten. Diese wurden mit 1700 ccm Wasser verkocht, wobei 29,2 g eines dicken, braunen Öles als unlöslicher Rückstand hinterblieben. Die dekantierte Lösung wurde mit Calciumcarbonat in der angegebenen Weise neutralisiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft.

Die weitere Bearbeitung durch Extraktion der Calciumsalze und des mit Kochsalz zersetzten wäßrigen Destillats mit Äther war dieselbe wie früher geschildert. Man erhielt so ein braunes Öl, etwa 16 g, das Aldehyd-Ketongemisch, welches bei 18 mm Druck fraktioniert wurde.

I.	Fraktion	—100°	4,1 g Lävulinaldehyd.
II.	„	100—110	2,8 g Diacetylpropan (verunreinigt).
III.	„	110—145	1,3 g Lävulinsäure.
IV.	„	149—200	3,1 g nicht identifiziert, krystallisiert nicht.
V.	„		4,2 g Rückstand.

Die Calciumsalze ergaben 92,7 g eines dicken Öles, welches in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

I. Fraktion 100—125° unter Atmosphärendruck betrug etwa 41 g, bestand hauptsächlich aus Ameisensäure und etwas Essigsäure.

II. Fraktion 80—155°, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, betrug etwa 8 g und enthielt die Lävulinsäure.

III. Rückstand 42 g.

Dieser Rückstand wurde im Hochvakuum bei 0,3 bis 0,4 mm Druck destilliert und dabei folgende Fraktionen gewonnen:

[1]) Vgl. Inaug.-Dissert. Lichtenberg.

Digitized by Google

III_1. —163° 3,5 g, honiggelb.
III_2. 163—170° 3,2 g, „ .
III_3. 170—210° 4,7 g, braungelb.
III_4. Rückstand 30 g.

Aus Fraktion III_2 krystallisierte ein Säure heraus, welche, durch Behandlung mit Essigester vom Öl getrennt, bei 171° schmolz und mit p-Nitrophenylhydrazin einen geringen, öligen Niederschlag lieferte.

0,1215 g gaben 0,1793 CO_2 und 0,0534 H_2O.

	Ber. für $C_4H_6O_4$	Gef.
C	40,67	40,52
H	5,08	4,95

Nach diesem Befunde ist es wahrscheinlich, daß hier nur Bernsteinsäure vorgelegen hat.

Versuche über die thermische Dissoziation der Hydrohalogenide des Parakautschuks.

25 g Kautschukdihydrochlorid werden in einem Kolben im Ölbad evakuiert und allmählich auf 100° erhitzt. Die Chlorwasserstoffabspaltung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 5tägigem Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen und der braungelbe elastische Kolbeninhalt direkt analysiert.

0,1412 g gaben nach Dennstedt 0,3432 CO_2, 0,1252 H_2O und 0,0322 Cl.

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_{16}2HCl$	$C_{10}H_{16}HCl$	
C	57,40	69,5	64,78
H	8,68	9,8	9,91
Cl	33,92	20,6	22,81

Es war demnach noch nicht ganz 1 Mol. HCl auf das Mol. $C_{10}H_{16}2HCl$ abgespalten, daher wurde die Substanz, um dies zu erreichen, nach weiterem 2tägigen Erhitzen wieder analysiert.

0,1168 g gaben 0,3090 CO_2, 0,1160 H_2O und 0,0194 Cl.

Gef.: C 72,15 H 11,11 Cl 16,61

Es war demnach schon viel mehr HCl entwickelt, als sich für die Formel $C_{10}H_{16}HCl$ berechnet.

Digitized by Google

Nach weiteren 7 Tagen erhielt man eine graue, dehnbare Masse.

0,1312 g gaben 0,3596 CO_2, 0,1202 H_2O und 0,0166 Cl.
Gef.: C 74,86 H 10,51 Cl 12,67

Nach weiteren 6 Tagen hatte sich der Körper äußerlich nicht verändert.

0,1310 g gaben 0,3597 CO_2, 0,1230 H_2O und 0,0162 Cl.
Gef.: C 75,00 H 10,52 Cl 12,38

In *wäßriger Lösung* tritt nur eine sehr geringe Dissoziation bei dem Dihydrochlorid ein. 0,252 g wurden mit 150 ccm Wasser und etwas Silbernitrat eine Stunde gekocht. Das AgCl betrug nur 0,0090 g, woraus sich 1,10 Proz. Cl berechnen.

Das *Dihydrobromid*[1]) wurde in gleicher Weise wie oben behandelt.

Nach 2tägigem Erhitzen erhielt man die folgenden Werte:

0,1324 g gaben 0,2710 CO_2, 0,0970 H_2O und 0,0470 Br.

	Ber. für $C_{10}H_{17}Br$	Gef.
C	55,30	55,82
H	7,84	8,19
Br	36,83	35,50

Die Abspaltung des Bromwasserstoffs geht also noch schneller wie diejenige des Chlorwasserstoffs vonstatten.

Nach 4tägigem Erhitzen war das Produkt tiefschwarz und nicht mehr zähe.

0,1188 g gaben 0,2762 CO_2, 0,0968 H_2O und 0,0296 Br.
Gef.: C 63,42 H 9,12 Br 25,58

Nach weiterem 2tägigen Erhitzen war das Produkt wieder dehnbar geworden.

0,1268 g gaben 0,3102 CO_2, 0,1060 H_2O und 0,0300 Br.
Gef.: C 66,72 H 9,36 Br 23,66

Nach weiterem 2tägigem Erhitzen blieb die Substanz anscheinend unverändert.

0,1254 g gaben 0,3042 CO_2, 0,1076 H_2O und 0,0296 Br.
Gef.: C 66,15 H 10,05 Br 23,60

[1]) Harries u. Fonrobert, s. a. a. O

Digitized by Google

Über Versuche, den Parakautschuk durch Kochen in Lösung zu depolymerisieren.

Harries[1]) hat schon vor mehreren Jahren mitgeteilt, daß der Kautschuk bei längerem Kochen in Toluol- oder Xylollösung seine Eigenschaften insofern verändert, als er anscheinend seine Schwerlöslichkeit Alkohol gegenüber verliert. Kautschuk wird aus seinen Lösungen in Toluol oder Xylol zunächst ohne weiteres in der bekannten Weise durch Alkohol ausgefällt, diese Eigenschaft verliert er aber bei längerem Kochen in verdünnter Lösung. Die Versuche wurden bisher noch nicht abgeschlossen und nicht publiziert.

Wenn man die länger gekochten Lösungen, welche durch Alkohol kaum noch gefällt werden, mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und dann mit Alkohol zersetzt, so fällen Hydrochloride aus, welche je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene Eigenschaften haben. Es ist also in der Lösung noch ein kautschukartiger Körper vorhanden.

Versuche mit Toluol.

5 g Kautschuk wurden in 500 g Toluol am Rückflußkühler auf dem Heißluftbad zum Sieden erhitzt. Nach 48 Stunden wurden 100 ccm herausgenommen und mit Salzsäuregas abgesättigt.

Die Ausbeute an festem weißen Hydrochlorid betrug statt 1,54 g 1,2 g. Nach 144 Stunden wurden wieder 100 g herausgenommen und in gleicher Weise behandelt. Das Hydrochlorid fiel zunächst braunschwarz aus, die Ausbeute betrug statt 1,54 nur 1 g. Nach dem Umfällen aus Chloroform Alkohol gewann der Körper das Ansehen des Hydrochlorids zurück. Sowohl das rohe, nicht umgefällte Präparat I wie das umgefällte Präparat II wurde nach dem Trocknen im Vakuum analysiert.

I. 0,1338 g gaben 0,3004 CO_2, 0,1116 H_2O und 0,0396 Cl.
II. 0,1386 g „ 0,2988 CO_2, 0,1186 H_2O „ 0,0422 Cl.

[1]) Vortrag Wien 1910 s. a. a. O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{16}2HCl$	Gef. I	Gef. II
C	57,40	61,23	58,80
H	8,68	9,33	9,57
Cl	33,92	29,60	30,45

Nach 14tägigem Kochen wurde keine weitere Veränderung beobachtet. Es scheint so, als wenn der Kautschuk zwar depolymerisiert, in seinen chemischen Eigenschaften aber im wesentlichen unverändert geblieben ist.

Versuche in Xylol.

5 g Kautschuk wurden in 500 ccm Xylol[1]) 48 Stunden lang gekocht, 100 ccm mit Salzsäuregas gesättigt und wie vorher behandelt. Das feste Hydrochlorid besaß gelbe Farbe. Die Ausbeute betrug statt 1,53 g 1 g. Der Zersetzungspunkt lag bei 140—145°. Nach 72 Stunden Kochen wurde eine neue Probe genommen, es resultierte ein feines weißes Pulver. Ausbeute 1,3 g statt 1,53. Der Zersetzungspunkt lag bei 155—160°. Nach 96 Stunden Kochen ergab eine erneute Probe wieder 1,3 g Hydrochlorid als feines, weißes Pulver vom Zersetzungspunkt 160—165°. Dieses Präparat wurde analysiert.

0,1318 g gaben 0,2910 CO_2, 0,1130 H_2O und 0,0366 Cl.

	Ber. für $C_{25}H_{40}4HCl$	Ber. für $C_{20}H_{32}3HCl$	Gef.
C	61,7	63,16	60,21
H	9,05	9,21	9,59
Cl	29,2	27,90	27,78

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Werte den bei dem Hydrochlorid des Regenerats Ia ermittelten nahe kommen.

Aus der so lange gekochten Xylollösung wurde durch Alkohol kein Kautschuk mehr gefällt. Ob er sich dabei depolymerisiert oder in anderer Weise verändert hat, soll noch durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

[1]) Käufliches Metaxylol von Kahlbaum.

Digitized by Google

Über Salze der Acetylsalicylsäure;

von *O. Gerngroß*, mitbearbeitet von *Hormaz Kersasp.*

(Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Charlottenburg.)

(Eingelaufen am 7. Juni 1914.)

Obwohl die Acetylsalicylsäure in der wissenschaftlichen chemischen Literatur eine eingehende Bearbeitung gefunden hat, so fehlen bisher Angaben über ihre Salze fast vollständig. Dies liegt bei den Salzen der Alkalien und Erdalkalien vor allem an der Schwierigkeit, sie in reinem Zustande zu gewinnen. Der Acetylrest der Acetylsalicylsäure wird nämlich sehr leicht, z. B. schon bei bloßem Reiben[1]), beim Schmelzen[2]) und um so mehr bei der Einwirkung alkalisch reagierender Mittel abgespalten, und die wäßrigen und alkoholischen Lösungen ihrer Salze erleiden diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch.[3])

In neuester Zeit haben nun die Salze der Acetylsalicylsäure großes Interesse gewonnen, da einigen von ihnen ein hoher pharmazeutischer Wert eigen sein soll. Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit H. Kersasp eine größere Anzahl der Salze, besonders aber das Mercuriacetylsalicylat, das zur Bildung interessanter Doppelverbindungen befähigt ist, dargestellt und untersucht, und die Verseifung von wäßrigen Lösungen der Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalze studiert.

Natriumacetylsalicylat.

60 g Acetylsalicylsäure in 120 ccm Wasser werden mit 27 g $NaHCO_3$ etwa 10 Minuten lang gut verrührt;

[1]) Utz, Pharmaz. Centr.-Halle **1902**, 451.

[2]) H. Erdmann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3572 (1899).

[3]) Vgl. diese Arbeit S. 253; F. Zernick, Apoth.-Ztg. **1908**, 529; A. Eichengrün, Süddeutsche Apoth.-Ztg. **1908**, 414; M. Mathé, Pharmazeut. Post **45**, 474 (1912); Zentralbl. **1912 II**, 431.

Digitized by Google

dabei sinkt wegen der Lösungswärme die Temperatur von 18 auf 9°. Die filtrierte Lösung wird bis zur kräftigen Krystallisation in einem Vakuum von 12 mm bei 32° möglichst rasch eingedampft, der krystallinische Rückstand in 150 ccm Aceton bei etwa 40° gelöst, die Lösung in einer Kältemischung gekühlt und in ganz kleinen Portionen allmählich mit 50 ccm Äther versetzt. Das Natriumsalz krystallisiert in Gestalt schwerer, glänzender Rhomboeder aus. Ausbeute 45 g. Nach dem Waschen mit Aceton und Äther wird für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.[1])

0,3202 g gaben 0,6252 CO_2 und 0,1020 H_2O.
0,2310 g „ 0,0817 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_9H_7O_4Na$	Gef.
C	53,46	53,28
H	3,49	3,57
Na	11,39	11,45

Das Salz ist hygroskopisch und in Wasser spielend leicht, in Alkohol leicht löslich; aus letzterem wird es durch Äther, Petroläther und Ligroin in Gestalt haarfeiner Nädelchen ausgefällt. In Aceton ist das trockne Salz auch in der Wärme nur wenig, in Essigester sehr wenig löslich. Die vakuumtrockne Substanz schmilzt im Schmelzpunktsröhrchen bei 218° (korr.) unter geringer Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Kaliumacetylsalicylat.

Es wird aus äquimolekularen Mengen von Acetylsalicylsäure und K_2CO_3 in der fünffachen Menge Wasser ebenso wie das Natriumsalz bereitet. Man dampft die Lösung bis zu einem dicken Brei glasglänzender Krystall-

[1]) Bei dieser Analyse ebenso wie bei den im folgenden mitgeteilten Analysen des Kalium-, Lithium-, Magnesium- und Calciumsalzes wurden die Substanzen für die Verbrennung mit Kaliumbichromat gemischt.

Digitized by Google

tafeln ein, verdünnt ihn mit etwas eiskaltem Aceton und wäscht ihn nach dem Absaugen gut mit eiskaltem Aceton und Äther. Die Substanz wird an der Luft zur Gewichtskonstanz getrocknet:

0,3238 g gaben 0,5060 CO_2 und 0,1232 H_2O.
0,1704 g „ 0,0582 K_2SO_4.
0,4124 g, lufttrocken, verloren im Hochvakuum bei 32° 0,0564 H_2O.

	Ber. für $C_9H_7O_4K.2H_2O$	Gef.
C	42,49	42,63
H	4,36	4,26
K	15,38	15,33
H_2O	14,17	13,68

Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich und daraus durch Äther in Gestalt glänzender rhombischer Platten ausfällbar. In kaltem Aceton ist sie mäßig löslich. Sie schmilzt bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 65° (korr.).

Lithiumacetylsalicylat.[1])

Man erhält das Salz durch Umsetzen von 45 g Acetylsalicylsäure mit 9 g Li_2CO_3 in 45 ccm Wasser. Die bei der Vakuumdestillation zurückbleibenden Krystalle werden mit 10 ccm Aceton auf ein Filter gespült, mit Aceton und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert. Die Analysen ergeben Werte, welche annähernd auf ein $^1/_2$ Molekül Wasser enthaltendes Salz stimmen.

I. 0,1480 g gaben 0,3012 CO_2 und 0,0566 H_2O.
II. 0,1814 g „ 0,3746 CO_2 „ 0,0700 H_2O.
III. 0,2018 g „ 0,4157 CO_2 und 0,0773 H_2O.

	Ber. für $C_9H_7O_4Li + {}^1/_2 H_2O$	Gef. I	II	III
C	55,38	55,51	56,32	56,18
H	4,14	4,28	4,31	4,29

[1]) Darstellungsverfahren für dieses Präparat sind durch verschiedene Patente (D. R.-P. 218467; P.-Anmeldung 12q W. 41 954), die aber alle mit organischen Lösungsmitteln arbeiten, geschützt; vgl. auch P. Müller, Allg. Med. Central-Ztg **1911**, 202; C. Neuberg, Berl. klin. Wochenschrift **1911**, 799.

Digitized by Google

Die so erhaltene Verbindung, prismatische Stäbchen mit abgeschrägten Enden, gibt beim Versetzen ihrer wäßrigen Lösung mit einer Eisenchloridlösung nicht die geringste Spur einer Salicylsäure-Reaktion.

Magnesiumacetylsalicylat.

50 g Acetylsalicylsäure werden etwa eine halbe Stunde mit 150 ccm Wasser und 18,7 g (krystallisiertem) $MgCO_3.3aq$ geschüttelt; die Lösung im Vakuum eingedampft, hinterläßt das Salz in Gestalt regelmäßiger, wasserklarer sechsseitiger Tafeln, die abgesaugt und auf poröser Unterlage sehr sorgfältig von der Mutterlauge befreit werden. Es enthält lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser.

0,1997 g gaben 0,3611 CO_2 und 0,0861 H_2O.
0,5308 g „ 0,0466 MgO.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Mg.3H_2O$	Gef.
C	49,49	49,31
H	4,62	4,83
Mg	5,57	5,30

4 Mol. Krystallwasser enthält das Salz, welches durch Umsetzen äquimolekularer Mengen Acetylsalicylsäure und Magnesiumcarbonat mit einer zur Lösung des Magnesiumsalzes ungenügenden Menge Wassers entsteht.

0,2494 g gaben 0,4338 CO_2 und 0,1106 H_2O.
0,4568 g, lufttrocken, verloren, im Vakuum von 2 mm über Phosphorpentoxyd bei 64° getrocknet, 0,0702 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Mg.4H_2O$	Gef.
C	47,53	47,44
H	4,88	4,96
H_2O	15,89	15,37

Das Salz löst sich in etwa 1,7 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur; es ist in Methylalkohol spielend leicht in Alkohol leicht, in Aceton weniger, in Äther nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Äther nur schwer ausgefällt, während Ligroin vom Siedep. 90° aus der äthylalkoholischen Lösung das Salz als vierseitige Plättchen ausscheidet.

Digitized by Google

Calciumacetylsalicylat.

Nach dem D. R.-P. 251333 wird es durch Umsetzen von Calciumcarbonat und Acetylsalicylsäure in Wasser und Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol zu der wäßrigen Lösung erhalten. Das Calciumsalz fällt in Form von prismatischen Krystallen aus, die, wie wir in Übereinstimmung mit einer älteren Untersuchung[1]) fanden, 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

I. 0,2003 g gaben 0,3638 CO_2 und 0,0757 H_2O (mit CH_3OH gefällt).

II. 0,1990 g gaben 0,3635 CO_2 und 0,0726 H_2O (mit C_2H_5OH gefällt).

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Ca.2H_2O$	Gef. I	Gef. II
C	49,74	49,54	49,82
H	4,18	4,23	4,08

Das Kalksalz jedoch, das durch Eindampfen der wäßrigen Lösung unter vermindertem Druck erhalten wird, enthält lufttrocken $3^1/_2$ Mol. Wasser.

0,2022 g gaben 0,3452 CO_2 und 0,0854 H_2O.

0,3135 g „ 0,0381 CaO.

0,9966 g, lufttrocken, verloren, im Vakuum von 12 mm bei 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet, 0,1344 g.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Ca.3^1/_2H_2O$	Gef.
C 46,83	46,56
H 4,59	4,73
H_2O 13,75	13,48
Ca 8,69	8,68

Bei verschiedenen Versuchen, in dem Calciumsalz der Acetylsalicylsäure durch Kochen seiner wäßrigen Lösungen mit überschüssiger Natronlauge die durch Verseifung abgespaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen, wie dies Mathé[2]) getan hat, ergaben sich beim Zurücktitrieren der Natronlauge mit Salzsäure gegen Phenolphthalein unscharfe Farbumschläge und wechselnde

[1]) S. Fränkel, Pharmaz. Post, **44**, 670 (1911); Zentralbl. 1911 II, 870.

[2]) M. Mathé, Pharmaz. Post, **45**, 474 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 431.

Digitized by Google

Werte, während geringe Mengen eines krystallinischen alkalisch reagierenden Niederschlages entstanden. Eine Aufklärung für diese Anomalie fanden wir, als wir eine Lösung des Kalksalzes der Acetylsalicylsäure in 12 Teilen Wasser zur Abspaltung der Essigsäurereste zuerst mit genau 2 Mol. n-NaOH 2 Stunden lang kochten und alsdann zu der klaren Lösung noch ein Mol. n-Natronlauge zufügten. In der unter Natronkalkverschluß befindlichen Flüssigkeit schieden sich alsbald stark lichtbrechende, makroskopische Prismen mit abgeschrägten Enden ab, die nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser lufttrocken analysiert wurden.

0,1938 g gaben 0,3060 CO_2 und 0,0570 H_2O.
0,2603 g „ 0,0754 CaO.
0,1470 g, lufttrocken, verloren, im Vakuum bei 110° über P_2O_5 getrocknet, 0,0133 H_2O.

	Ber. für $C_7H_4O_3Ca.H_2O$	Gef.
C	43,27	43,06
H	3,12	3,29
Ca	20,64	20,70
H_2O	9,28	9,05

Die Analyse ergab, daß das *zweibasische „innere" Calciumsalz der Salicylsäure* entstanden war, das Piria[1]) durch Kochen von Calciumsalicylat mit überschüssiger Kalkmilch als sandiges Krystallpulver erhalten hatte. Die Verbindung entsteht unter den oben angegebenen Bedingungen aus dem Calciumacetylsalicylat nach der folgenden Formel und ist die Ursache für die merkwürdigen Erscheinungen bei der Titration der abgespaltenen Essigsäure.

$$(CH_3.COO.C_6H_4.COO)_2Ca + 3\,NaOH = 2\,CH_3COONa + HO.C_6H_4.COONa + O.C_6H_4.COO.Ca + H_2O$$

Sie kann ebenso wie das entsprechende *Barytsalz* bequem durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des ge-

[1]) Piria, Jahresber. d. Chemie 1855, 485.

Digitized by Google

wöhnlichen Calciumsalzes bzw. des Barytsalzes mit 1 Mol. Natronlauge gewonnen werden.

$$(HO.C_6H_4.COO)_2Ba + NaOH = O.C_6H_4.COO.Ba + OH.C_6H_4.COONa + H_2O$$

2 g Salicylsäure werden genau mit 1 Mol. $^n/_{10}$-Barytlösung neutralisiert. Die etwa 120 ccm betragende Lösung trübt sich auf Zusatz von 1 Mol. n-NaOH. Man filtriert die trübe Lösung zweimal und läßt sie unter Natronkalkverschluß 2 Stunden stehen. Es fallen große, prismatische Lamellen mit zugespitzten Enden aus, die lufttrocken, wie die Analyse ergibt, mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisieren.

0,2405 g gaben 0,1803 $BaSO_4$.
0,2247 g verloren, im Vakuum bei 130° über P_2O_5 getrocknet, 0,0257 H_2O.

Ber. für $C_7H_4O_3Ba.2H_2O$		Gef.
Ba	44,39	44,12
H_2O	11,64	11,44

Zinkacetylsalicylat.

Es wird durch Versetzen einer Lösung von Natriumacetylsalicylat mit der berechneten Menge Zinksulfatlösung erhalten.

Es bildet wasserklare, vierseitige, rhombische Tafeln, die bei Zimmertemperatur 38—40 Teile Wasser zur Lösung brauchen. In absolutem Alkohol ist es ziemlich, in warmem Aceton mäßig, in Äther kaum löslich. Seine wäßrige Lösung reagiert deutlich sauer auf Lackmus und Phenolphthaleinlösung. Es besitzt einen adstringierenden Geschmack und krystallisiert, wie die Analyse der lufttrocknen Substanz zeigt, mit $2^1/_2$ Mol. Wasser.

0,1785 g gaben 0,3040 CO_2 und 0,0608 H_2O.
0,2682 g „ 0,0464 ZnO.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Zn.2^1/_2H_2O$		Gef.
C	46,10	46,45
H	4,09	4,19
Zn	13,95	13,85

Digitized by Google

Kupferacetylsalicylat.

Grünblaue, in Alkohol und Wasser unlösliche Prismen. Es wurde für die Analyse bei 100° getrocknet.

0,1604 g gaben 0,0458 CuCNS.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Cu$	Gef.
Cu	15,08	14,93

Silberacetylsalicylat.

Lange, in Wasser unlösliche Nadeln, die sich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes allmählich verfärben. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,1194 g gaben 0,0452 Ag.

	Ber. für $C_9H_7O_4Ag$	Gef.
Ag	37,60	37,86

Mercuriacetylsalicylat.

Man kann diese Verbindung sowohl durch Schütteln molekularer Mengen Acetylsalicylsäure mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd in der etwa 20fachen Menge Wasser darstellen, als auch durch Eingießen einer Lösung von z. B. 15,9 g Mercuriacetat[1]) in eine mit Essigsäure leicht angesäuerte Natriumacetylsalicylatlösung, die durch Neutralisation von 18 g Acetylsalicylsäure mit 5 g Soda in Wasser bereitet worden ist. Das Salz krystallisiert in Gestalt von Täfelchen aus. Zur Reinigung wird es aus der 12fachen Menge auf 40° erwärmten Äthylalkohols durch gutes Abkühlen der Lösung mit Eis umkrystallisiert. Höheres Erhitzen mit Alkohol muß vermieden und das Umlösen überhaupt tunlichst beschleunigt werden, da das Mercurisalz in alkoholischer Lösung rasch den Acetylrest abspaltet. Es krystallisiert in Gestalt von vierseitigen Prismen mit aufgesetzten Kuppen und enthält 1 Mol. Krystallalkohol, der jedoch beim Liegen an der Luft gegen 1 Mol. Wasser ausgetauscht wird.

[1]) Sublimat kann für die Fällung nicht in Anwendung kommen, weil das durch doppelte Umsetzung entstehende Kochsalz die Bildung des Mercuriacetylsalicylates verhindert. Vgl. diese Arbeit S. 249.

Digitized by Google

4.3699 g verloren 0.1968 g.

Ber. für Übergang von $C_{18}H_{14}O_8Hg.C_2H_6O$ zu $C_{18}H_{14}O_8Hg.H_2O$	Gef.
4,63	4,5

Auch beim Versetzem der alkoholischen Lösung mit Wasser wird die krystallwasserhaltige Substanz, und zwar in Gestalt seidenglänzender Nadeln erhalten.

0,1749 g, lufttrocken, gaben 0,2377 CO_2 und 0,0433 H_2O.
0,1979 g, „ „ 0,0800 HgS.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Hg.H_2O$	Gef.
C	37,45	37,06
H	2,45	2,77
Hg	34,72	34,84

Die krystallalkoholhaltige Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 82 und 84° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit; bei vorsichtigem Erhitzen sintert sie unter Abgabe von Alkohol bei etwa 80° und schmilzt gegen 136° (korr.) unter Zersetzung. Die lufttrockne Substanz zersetzt sich bei 112° (korr.) unter Gasentwicklung.

Sie ist in etwa 4 Tln. warmem Methylalkohol löslich und krystallisiert daraus in Tafeln und Prismen. Versetzt man dieses Krystall-Methylalkohol haltende Salz mit der dreifachen Menge Chloroform, so findet vorübergehende Lösung statt, aus der alsbald das *wasserfreie Quecksilberacetylsalicylat* in hübschen Prismen auskrystallisiert. Durch Zusatz von etwas wasserfreiem Äther kann man die Krystallisation vervollständigen. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1731 g gaben 0,2472 CO_2 und 0,0444 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_8Hg$	Gef.
C	38,66	38,94
H	2,53	2,87

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Substanz unter Schäumen bei 142° (korr.). Erhitzt man das wasserfreie Mercuriacetylsalicylat mehrere Stunden auf 100—105°, so schmilzt es zu einer glasigen Masse zusammen. Dabei findet eine ähnliche Umwandlung wie beim Erhitzen des

Digitized by Google

Mercurisalicylates statt.[1]) Das in dem Mercuriacetylsalicylat enthaltene, durch die Ionenreaktionen des Quecksilbers nachweisbare Metall wird durch Bindung an den Kohlenstoff „fest" und weder durch kaltes Schwefelammonium noch Natronlauge ausfällbar.

Versetzt man das Mercuriacetylsalicylat mit einer wäßrigen Lösung von 2 Mol. Chlornatrium, so wird die in Wasser unlösliche Verbindung gelöst, und zwar unter Bildung von Sublimat und Natriumacetylsalicylat, ähnlich wie z. B. das Acetat des Mercurisalzes der Hydroxymercurimaleinsäure durch Kochsalzlösung zersetzt wird.[2])

$$(CH_3.COO.C_6H_4.COO)_2Hg + 2NaCl = 2\,CH_3.COOC_6H_4COONa + HgCl_2.$$

Das Natriumsalz der Acetysalicylsäure wurde nach dem Eindampfen der Lösung im Vakuum durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther, welche das Quecksilberchlorid aufnehmen, isoliert und durch den Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt mit Natriumacetylsalicylat[3]) identifiziert.

Acetylsalicylsaures Quecksilber-Quecksilberchlorid.

Digeriert man 5,761 g des acetylsalicylsauren Quecksilbers mit einer Lösung von 0,584 g Natriumchlorid (1 Mol.) in Wasser bei 40°, so gesteht die ganze Masse nach vorübergehender Lösung zu einem Brei zarter vier- und sechsseitiger Tafeln. Die neue Verbindung — 3,3 g — wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert.

0,1986 g gaben 0,1930 CO_2 und 0,0304 H_2O.
0,2937 g „ 0,1640 HgS.
0,1452 g „ 0,0491 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_4HgCl$	Gef.
C	26,62	26,54
H	1,70	1,71
Hg	48,32	48,15
Cl	8,54	8,37

[1]) O. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2872 (1902).
[2]) E. Biilmann, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2576 (1902).
[3]) Vgl. diese Arbeit S. 240.

Digitized by Google

Es liegt demnach eine Doppelverbindung vor, die auf ein Atom Quecksilber einen Salzsäure- und einen Acetylsalicylsäurerest enthält. Man könnte sie als Zwischenprodukt bei der Zersetzung des Mercuriacetylsalicylates durch Natriumchloridlösung auffassen und diese Zersetzung in zwei Etappen folgendermaßen formulieren.

$$[CH_3.COO.C_6H_4.COO]_2Hg + NaCl = CH_3.COO.C_6H_4.COONa + CH_3.COO.C_6H_4.COO.Hg.Cl,$$

$$CH_3.COO.C_6H_4.COO.Hg.Cl + NaCl = CH_3.COO.C_6H_4.COONa + HgCl_2.$$

Andererseits erhält man die Verbindung in quantitativer Ausbeute durch die Vereinigung molekularer Mengen Quecksilberchlorid und acetylsalicylsaurem Quecksilber in der zehnfachen Menge des angewandten Acetylsalicylates Wasser bei 45°, und da ja bei der Zersetzung von Mercuriacetylsalicylat durch Kochsalz Quecksilberchlorid gebildet wird, das mit noch unzersetztem Mercuriacetylsalicylat reagieren kann, so ist auch die folgende Formulierung der neuen Verbindung: $HgCl_2.Hg(C_{18}H_{14}O_8)$ möglich.[1]) Da nun *Mercurisalicylat* mit 2 Mol. NaCl unter Lösung reagiert, ohne daß das intermediäre Auftreten einer Doppelverbindung festgestellt werden kann, und da andererseits salicylsaures Quecksilber mit Quecksilberchlorid, wie wir feststellen konnten, nicht reagiert[2]), so ist vielleicht die letztere Schreibung eher berechtigt als die erstere.

Die Doppelverbindung ist in Aceton oder Alkohol spielend leicht löslich. Durch Zusatz von Wasser zu diesen Lösungen wird sie in ihre Komponenten gespalten und das wasserhaltige Mercuriacetylsalicylat vom Schmelzpunkt 112° fällt aus. Sie schmilzt im Schmelzpunktsröhrchen nach vorhergehendem Sintern bei 154° (korr.)

[1]) Die Tendenz besonders des Mercuricyanides, mit anderen Quecksilbersalzen derartige Doppelsalze zu bilden, ist bekannt; vgl. K. A. Hofmann, H. Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 317, 1628 (1908); L. Prussia, Gaz. chim. ital. 28, II, 113.

[2]) Diese Arbeit S. 252.

Digitized by Google

zu einem Schaum, der bei weiterem Erhitzen porzellanartig erstarrt.

Acetylsalicylsaures Quecksilber-Quecksilbercyanid.

Die entsprechende Quecksilbercyaniddoppelverbindung entsteht unter teilweisem Übergang des Mercuriacetylsalicylates in acetylsalicylsaures Kalium bei der Einwirkung von einem Mol. Cyankalium auf ein Mol. acetylsalicylsaures Quecksilber oder besser aus molekularen Mengen Mercuriacetylsalicylat und Quecksilbercyanid in Wasser.

2,7904 g Mercuriacetylsalicylat und 1,3564 g Mercuricyanid, das ist 8 Proz. mehr als 1 Mol., werden in einer Reibschale gut gemischt und mit 25 ccm Wasser von 50° eine halbe Stunde digeriert und dann 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die neue Verbindung krystallisiert in Gestalt wasserklarer Prismen aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser direkt lufttrocken analysiert werden.[1])

0,1360 g gaben 0,1484 CO_2 und 0,0228 H_2O.
0,2000 g „ 0,1140 HgS.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4HgN$	Gef.
C	29,58	29,76
H	1,74	1,88
Hg	49,38	49,13

Die Substanz ist in Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich. Während nun aber die entsprechende Mercurichloriddoppelverbindung beim Lösen in Alkohol und durch Zusatz von Wasser zersetzt wird, kann das acetylsalicylsaure Quecksilbercyanid durch Wasser un-

[1]) Die Analyse dieser Verbindung sowie die Verbrennung des unten beschriebenen entsprechenden Benzoates machte anfangs große Schwierigkeit. Es wurden regelmäßig 6—10 Proz. zu wenig Kohlenstoff gefunden. Erst als wir zur Verwendung eines langen Verbrennungsrohres und zweier Verbrennungsöfen übergingen und dem Quecksilber gestatteten, sich in dem nicht erhitzten Teile des Rohres zwischen den Öfen zu kondensieren, erhielten wir bei einer großen Zahl von Analysen nunmehr stets übereinstimmende, gute Resultate.

Digitized by Google

verändert aus der alkoholischen Lösung ausgefällt werden. Auch in Aceton ist sie spielend leicht löslich; sowohl durch Äther als durch Wasser wird die unveränderte Doppelverbindung in Form flacher, zu Sternen vereinter Nadeln ausgeschieden. In Chloroform, Äther, Benzol ist sie beinahe unlöslich. Sie schmilzt bei 183° (korr.) unter Aufschäumen.

Wie bereits früher erwähnt, wird *salicylsaures* Quecksilber zwar ebenso wie *acetylsalicylsaures* Quecksilber durch 2 Moleküle Kochsalz oder Cyankalium gelöst, aber die Bildung einer Doppelverbindung kann merkwürdigerweise nicht beobachtet werden. Beim Schütteln mit Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung wird vom Mercurisalicylat, das stets wasserfrei krystallisiert, nicht der geringste Chlorgehalt aufgenommen; beim Behandeln mit Quecksilbercyanid wird wohl etwas mit Wasser unauswaschbarer Stickstoff zurückgehalten, aber kein krystallisiertes Doppelsalz gebildet. Dahingegen verhält sich das mit einem Mol. Wasser[1]) krystallisierende Mercuribenzoat gegen Quecksilbercyanid genau wie das Mercuriacetylsalicylat.

Benzoesaures Quecksilber-Quecksilbercyanid.

4,6069 g ($^1/_{100}$ Mol.) Mercuribenzoat und 2,5260 g ($^1/_{100}$ Mol. + 4 Proz.) Quecksilbercyanid werden innig verrieben und mit 80 ccm Wasser eine halbe Stunde auf 45—50° erwärmt, dann mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die neue Verbindung krystallisiert in großen Prismen aus, die durch anders geartete, kleine Krystalle etwas verunreinigt sind. Durch vorsichtiges Verrühren mit wenig kaltem Essigester, in welchem die kleinen Krystalle leichter löslich sind als die Prismen, erhält man ein reines Produkt, das lufttrocken analysiert wird.

0,2533 g gaben 0,2462 CO_2 und 0,0443 H_2O.
0,1776 g „ 0,1143 HgS.

[1]) K. A. Hofmann, H. Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1629 (1908).

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_5O_2HgN.H_2O$	Gef.
C	26,25	26,52
H	1,93	1,96
Hg	54,86	55,05

Die Substanz schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 107—109° korr. unter Aufschäumen. Auch sie ist in Alkohol und in Aceton spielend leicht löslich und kann durch Zusatz von Wasser zu den Lösungen unverändert umkrystallisiert werden. Sie ist in kaltem Essigester wenig, in leicht angewärmtem sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung als derbe vierseitige Tafeln aus. In Chloroform und Äther ist sie sehr wenig löslich.

Über die Verseifung der Acetylsalicylate.

M. Mathé[1]) untersuchte die Verseifung wäßriger Lösungen des Natrium-, Lithium- und Calciumacetylsalicylates und fand, daß die Verseifungsgeschwindigkeit vom Natrium- über das Lithium- zum Calciumsalz abnehme. Er hatte jedoch, wie schon aus seinen Angaben über die Löslichkeit seiner Salze in Wasser mit Gewißheit hervorgeht, zum mindesten kein reines Calcium- und Lithiumsalz in Händen. Er führte ferner seine Untersuchung offenbar bei Zimmertemperatur[2]) ohne Verwendung eines Thermostaten aus, wobei exakte Resultate nicht zu erwarten waren.

Wir haben nun die Verseifung von reinem *Kalium-*, *Natrium-*, *Calcium- und Magnesiumacetylsalicylat* durch Wasser untersucht. Ein Vorversuch zeigte, daß die Hydrolyse bei Zimmertemperatur für die vorzunehmende Untersuchung zu langsam vor sich geht. So waren von einer einprozentigen Lösung des Magnesiumsalzes nach 10 Tagen etwa 52 Proz. und nach fast 2 Monaten noch nicht ganz 92 Proz. verseift; eine Lösung des Calciumsalzes (1 Proz.) zeigte nach den gleichen Zeiten eine Zer-

[1]) Pharmaz. Post **45**, 474 (1912).

[2]) Angaben über die Temperatur finden sich leider nicht in der Arbeit.

Digitized by Google

setzung von etwa 53 und 93 Proz. Dahingegen verlief die Verseifung der Acetylsalicylate bei 100°, wie sie von J. Rath[1]) an wäßrigen Lösungen der freien Acetylsalicylsäure studiert wurde, so rasch, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht gut meßbar war.

In bequemer Weise läßt sie sich jedoch bei 60° verfolgen, da bei dieser Temperatur innerhalb eines Arbeitstages die Abspaltung der Essigsäure ziemlich vollständig wird.

J. Rath[1]) zeigte in einer ausführlichen Arbeit über die hydrolytische Spaltung acetylierter Oxycarbonsäuren und auch der Acetylsalicylsäure, daß überraschenderweise dieser komplizierte Reaktionsverlauf der einfachen Formel für monomolekulare Reaktionen folge. Wir untersuchten daher zunächst, ob etwa auch die Salze der Acetylsalicylsäure diese einfache Beziehung ergeben würden.

Dies ist nicht der Fall. Bei sämtlichen von uns untersuchten Salzen zeigten die nach der bekannten Formel $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A}{A - x}$ ermittelten Werte eine außerordentlich regelmäßige geringe Abnahme, die ihre Ursache, wie weiter unten gezeigt wird, in einer Hemmung der Verseifungsgeschwindigkeit durch die freiwerdende Essigsäure hat.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß ein Mol. des Salzes in 1000 Mol. kohlensäurefreiem Wasser von der Versuchstemperatur rasch gelöst wurde. Der Fortgang der Verseifung wurde alle halbe Stunden durch Herauspipettieren von 50 ccm der Flüssigkeit in einen eisgekühlten Erlenmeyerkolben und Titrieren der freigewordenen Essigsäure mit Barytlauge gegen Phenolphthalein verfolgt. x bedeutet in den Tabellen die jeweilig verbrauchte Anzahl von Kubikzentimeter Barytlauge und entspricht der jeweilig in ihre Komponenten gespaltenen Menge des Esters, da die ursprünglichen reinen Salzlösungen selber völlig neutral gegen Phenolphthalein (und auch gegen Lackmus) sind oder einen zu vernach-

[1]) Diese Annalen 358, 99 (1908).

Digitized by Google

lässigenden geringen Titer besitzen. A die Anfangskonzentration ist durch die Anzahl Kubikzentimeter der Barytlauge ausgedrückt, welche zur Neutralisation der Essigsäure bei totaler Zersetzung des in der herauspipettierten Flüssigkeitsmenge enthaltenen Esters nötig wäre. A wurde errechnet aus dem Gewichte der bei der Versuchstemperatur herauspipettierten 50 ccm und dem ursprünglichen Gesamtgewicht von Wasser + angewandter Substanz. Es wurde besonders darauf geachtet, daß innerhalb einer Versuchsreihe stets mit der gleichen Geschwindigkeit herauspipettiert, also stets die gleiche Volumkontraktion durch Abkühlen des Pipetteninhaltes beim Aufsaugen erhalten wurde.

I. *Hydrolytische Spaltung von acetylsalicylsaurem Mg* = $(CH_3COO.C_6H_4COO)_2Mg + 3H_2O$.

12,1272 g in 1000 ccm H_2O von 59,2—59,5°.
50 ccm Lösung = 49,5343 g = 0,5934 g Salz = 28,32 ccm 0,09598 n-$Ba(OH)_2$ = A.

t in halben Stdn.	x = ccm 0,09598 n-$Ba(OH)_2$	$A - x$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A-x}$ [1]	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A(A-x)}$
1	3,52	24,80	0,05771	0,00501111
2	6,58	21,74	0,05745	0,005343
3	9,14	19,18	0,05644	0,0056081
4	11,30	17,02	0,05530	0,005860
5	13,08	15,24	0,05384	0,0060604
6	14,69	13,63	0,05294	0,0063418
7	16,09	12,23	0,05210	0,006635
8	17,32	11,00	0,05135	0,006950
9	18,36	9,96	0,05043	0,007231
10	19,29	9,03	0,04965	0,007542
11	20,10	8,22	0,04885	0,007848
12	20,85	7,47	0,04824	0,008212
13	21,44	6,88	0,04727	0,008463
14	22,05	6,27	0,04678	0,008869
15	22,54	5,78	0,04602	0,009178
16	23,03	5,29	0,04554	0,009609
17	23,46	4,86	0,04503	0,010025

[1] Es wurden bei allen Berechnungen die Tafellogarithmen angewandt, da es nur auf die Feststellung der Konstanz der Werte ankam.

Digitized by Google

II. *Hydrolytische Spaltung von acetylsalicylsaurem Na* = ($CH_3COO.C_6H_4COONa$).

11,2267 g in 1000 g H_2O von 59,8—60,0°.
50 ccm der Lösung = 49,5517 g = 0,5501 g Salz = 28,37 ccm 0,09598 n-Ba$(OH)_2$ = A.

in halben Stdn	x = ccm 0,09598 n-Ba$(OH)_2$	$A - x$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A - x}$	Zers. in Proz. ausgedrückt
1	3,88	24,49	0,06382	13,68
2	7,20	21,17	0,06354	
3	10,00	18,37	0,06290	35,25
4	12,38	15,99	0,06224	
5	14,37	14,00	0,06134	49,50
6	16,10	12,27	0,06066	
7	17,60	10,77	0,06008	62,04
8	18,86	9,51	0,05933	
9	19,94	8,43	0,05855	70,29
10	20,88	7,49	0,05783	
11	21,76	6,61	0,05751	76,71
12	22,50	5,87	0,05701	
13	23,12	5,25	0,05635	81,50
14	23,74	4,63	0,05623	
15	24,24	4,13	0,05579	85,45
16	24,64	3,73	0,05506	
17	25,03	3,34	0,05465	88,24

Auch beim Calcium-, Kalium- und Lithiumsalz ergab sich eine beständige Abnahme der k-Werte.

Um den Einfluß der während der Verseifung der Acetylsalicylate auftretenden Komponenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche angestellt, bei denen einmal ein großer Überschuß *Natriumsalicylat*, ein andermal ein Mol. *Essigsäure*, ein andermal ein Mol. *Salzsäure* der Lösung von Anfang an zugesetzt wurde. Während nun der Zusatz von Natriumsalicylat fast gar keine Veränderung der Verseifungsgeschwindigkeit bewirkte, ergab die Essigsäure eine deutliche, die Salzsäure jedoch, wie aus den Kurven in Figur I ersichtlich ist, eine enorme Verzögerung des Reaktionsverlaufes.

Digitized by Google

III. *Hydrolytische Spaltung von acetylsalicylsaurem Natrium + 1 Mol. Essigsäure.*

11,2267 g Natriumsalz in 1000 g Wasser + 3,36 g Essigsäure bei 60,1—60,2°. 50 ccm Lösung = 49,5529 g = 0,5483 Salz = 27,59 ccm 0,0959 n-$Ba(OH)_2$ = *A*. Die in 50 ccm Lösung enthaltene, von Anfang an zugesetzte Essigsäure verbrauchte 27,23 ccm[1]) der Barytlauge. *x* wurde durch Abziehen dieser Zahl von der jeweilig ermittelten erhalten.

t in halben Stdn.	*x* = ccm 0,09959 n-$Ba(OH)_2$	$A - x$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A-x}$	Zers. in Proz. ausgedrückt
1	3,38	23,87	0,05748	12,40
3	8,85	18,40	0.05684	32,48
5	12,86	14,39	0,05545	47,20
7	15,94	11,31	0,05455	58,50
9	18,23	9.02	0,05335	66,91
11	20,04	7,21	0,05249	73,55
13	21,58	5,67	0,05244	79,20
15	22,73	4,52	0,05201	83,42
17	23,58	3,67	0,05121	86,54

IV. *Hydrolytische Spaltung von acetylsalicylsaurem Natrium + 1 Mol. Salzsäure.*

11,2267 g Natriumsalz in 1 Liter 0,0555 n-HCl bei 60,1—60,2°. 50 ccm Lösung = 49,6126 g = 0,55035 g Salz = 27,56 ccm 0,09882 n-$Ba(OH)_2$ = *A*. Die in 50 ccm Lösung enthaltene, von Anfang an zugesetzte Salzsäure verbrauchte 27,26 ccm der Barytlauge.

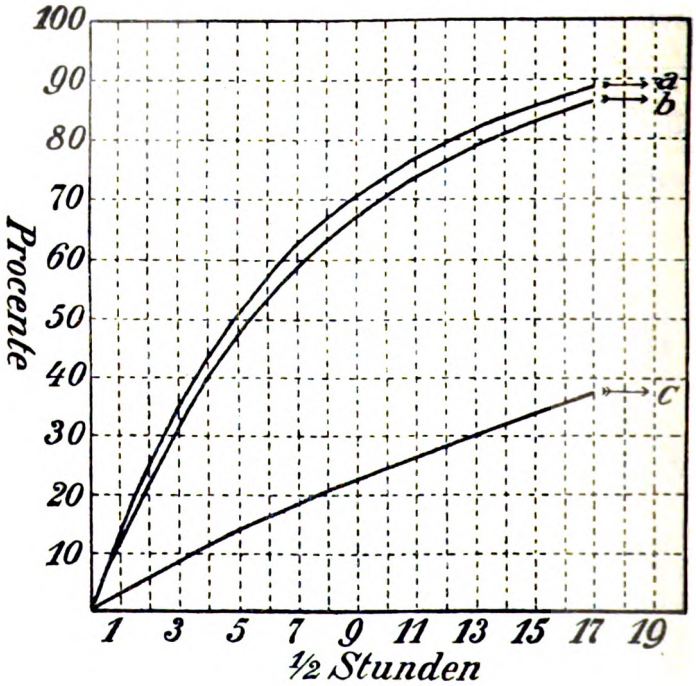
t in halben Stdn.	*x* = ccm 0,09882 n-$Ba(OH)_2$	$A - x$	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A-x}$	Zers. in Proz. ausgedrückt
1	1,04	26,52	0,01675	3,77
3	2,44	25,12	0,01343	8,85
5	3,67	23,89	0,01242	13,32
7	5,01	22,55	0,01245	18,18
9	6,14	21,42	0,01217	22,28
11	7,34	20,22	0,01223	26,63
13	8,23	19,33	0,01185	29,86
15	9,24	18,32	0,01182	33,52
17	10,39	17,17	0,01209	37,70

[1]) Der wirkliche Verbrauch gleich nach dem Lösen betrug 27,41 ccm; ein gleichzeitig bei der Versuchstemperatur gelöstes

Digitized by Google

Hydrolyse von Natriumacetylsalicylat mit und ohne Säurezusatz.

a) Natriumacetylsalicylat Tabelle II
b) „ + 1 Mol. Essigsäure „ III
c) „ + 1 „ Salzsäure „ IV



Figur 1.

Diese scheinbar so merkwürdige Hemmung der Verseifung des völlig neutralen Estersalzes durch Wasserstoff-Ionen findet wohl darin ihre Erklärung, daß durch die Säure aus dem acetylsalicylsauren Salze die Acetylsalicylsäure in Freiheit gesetzt wird, welche eine beträchtlich geringere Verseifungsgeschwindigkeit als das Acetylsalicylat besitzt.

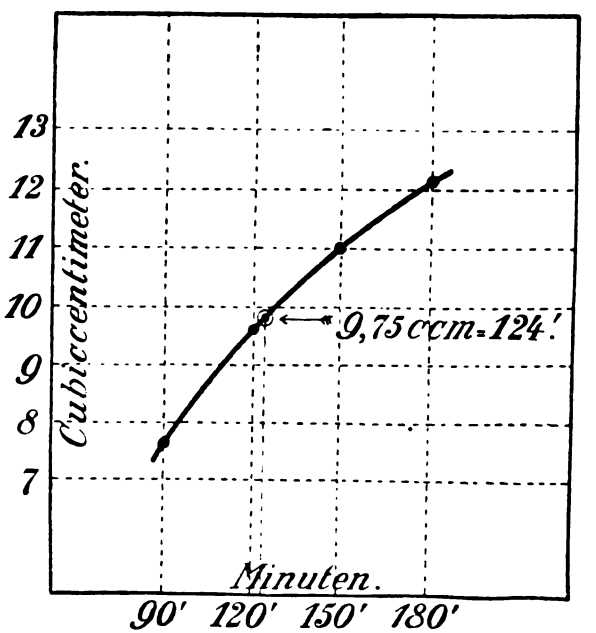
Quantum des Salzes, das keinen Essigsäurezusatz erhalten hatte, neutralisierte 0,18 ccm; durch Abziehen dieser Zahl wurde der Titer ermittelt, der dem Essigsäurezusatz entsprach.

Digitized by Google

Um nun die eigentlich zu untersuchende Frage nach der Zerfallsgeschwindigkeit der verschiedenen acetylsalicylsauren Salzen zu entscheiden, wurden die Zeiten ermittelt, in welchen gleichprozentige wäßrige Lösungen dieser Salze bei einer Temperatur von 60,2° zur Hälfte zersetzt waren. Diese *Halbwertszeit t*, in Minuten ausgedrückt, wurde wie unten in einem Beispiele angegeben, graphisch ermittelt als der Punkt der Kurve, welcher der halben Zersetzung $A/2$ entsprach. $A/2$ wurde jedesmal durch Auswägen in der schon mitgeteilten Weise[1]) bestimmt.

Ermittelung der Halbwertszeit einer 1prozentigen Lösung von acetylsalicylsaurem Kalium ($CH_3COOC_6H_4COOK + 2H_2O$).

2,5 g in 250 ccm Wasser von 60,2°. 50 ccm Lösung = 49,4789 g = 0,4894 g Salz = 19,50 ccm 0,09882 n-$Ba(OH)_2$ = *A*.



Figur 2.

[1]) Vgl. diese Arbeit S. 255

Digitized by Google

V. *Halbwertszeiten verschiedener Acetylsalicylate in wäßrigen Lösungen bei 60,2°.*

Konzentration der Lösungen	1 Proz.	2 Proz.	5 Proz.	10 Proz.
acetylsalicylsaures Kalium	124′			
acetylsalicylsaures Natrium	134′	135′		145′
acetylsalicylsaures Calcium	141′	145′	153′	
acetylsalicylsaures Magnesium	148′		159′	

Aus Tabelle V geht klar hervor, daß tatsächlich bei den untersuchten Salzen mit der Basizität der Metallkomponenten der Salze gleichzeitig die Verseifungsgeschwindigkeiten um ein Geringes abnehmen, und daß ferner die Verseifung in konzentrierten Lösungen etwas langsamer als in verdünnteren Lösungen vor sich geht.

Hrn. Dr. J. Wutke, der die Messungen bei den Hydrolysen vorgenommen hat, sagen wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank.

(Geschlossen den 7. September 1914.)

Digitized by Google

Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure;

von *A. Werner.*

Zweite Mitteilung: Über Dioxaloverbindungen.

Mitarbeiter: *W. J. Bowis, A. Hoblik, H. Schwarz* und *H. Surber.*

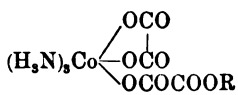
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 14. Juli 1914.)

Die bis jetzt untersuchten Dioxaloverbindungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den Verbindungen der ersten Gruppe besetzt der eine Oxalsäurerest eine, der andere zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms, bei den Verbindungen der zweiten Gruppe besetzt jeder Oxalsäurerest zwei Koordinationsstellen.

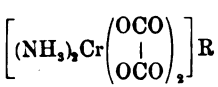
Folgende Übersicht orientiert über die den beiden Gruppen zugehörigen Verbindungsreihen:

1. Gruppe: Dioxalotriamminkobaltiate,



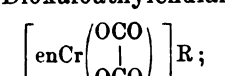
;

2. Gruppe: a) Dioxalodiamminchromiate,



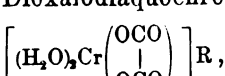
;

b) Dioxaloäthylendiaminchromiate,



;

c) Dioxalodiaquochromiate,



,

und davon derivierte Reihen.

Digitized by Google

Die *Dioxalotriamminkobaltiate*, $\begin{matrix}(H_3N)_3\\C_2O_4\end{matrix}Co.O_2C.CO_2R$, sind nicht ganz unbekannt, denn die freie Säure und das Natriumsalz sind schon von S. P. L. Sörensen[1]) dargestellt worden. Die freie Säure enthält 2 Mol., das Natriumsalz 4 Mol. Krystallwasser. Wir haben die Verbindungsreihe nach zwei Methoden erhalten, nämlich durch Einwirkung von Oxalsäure auf das indigblaue Chlorooxalotriamminkobalt: $\begin{matrix}Cl\\C_2O_4\end{matrix}Co(NH_3)_3$, und durch Einwirkung von Oxalsäure auf Hydroxooxalotriamminkobalt: $\begin{matrix}HO\\C_2H_4\end{matrix}Co(NH_3)_3$. Nach beiden Methoden entsteht die gleiche Verbindungsreihe, welche konfigurativ somit den aus den 1,2,3-Oxaloaquotriamminkobaltisalzen: $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}OH_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]X$, durch Wasseraustritt sich bildenden Acidooxalotriamminkobaltiverbindungen: $\left[\begin{matrix}C_2O_4\\X\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]$, entsprechen muß, womit auch ihre violette Farbe übereinstimmt. Die Dioxalotriamminkobaltiate enthalten somit die drei NH_3-Gruppen in den Ecken einer Oktaederfläche, d. h. sie gehören der cis-Reihe an. Auffallend ist die Tatsache, daß die Säure und die Salze ein sehr geringes Krystallisationsvermögen zeigen; man erhält sie stets nur in Form kleinkrystallinischer, purpurroter Pulver.

Die *dioxalodiamminchromisauren Salze*: $[(H_3N)_2Cr(C_2O_4)_2]R$ sind durch Einwirkung von Oxalsäure auf das nicht ganz von Bromammonium befreite Dibromodiaquodiamminchrombromid dargestellt worden. Man erhält zunächst das Ammoniumsalz und aus diesem werden die anderen Salze durch doppelten Umsatz dargestellt. Die Salze haben prachtvoll carminrote Farbe und zeigen häufig Dichroismus. Sie sind sehr beständig und lassen sich aus Wasser gut umkrystallisieren.

---

[1]) Studier over Kobaltidoxalater, S. 176, Kopenhagen 1899.

Digitized by Google

Die *dioxaloäthylendiaminchromisauren Salze*: $[enCr(C_2O_4)_2]R$, sind durch Einwirkung von wäßrigem Äthylendiamin auf blaues und rotes chromoxalsaures Kalium erhalten worden. Es sind bordeauxrote Salze, die prachtvoll krystallisieren. In Wasser sind sie ziemlich leicht und ohne Zersetzung löslich. Beim Stehen mit konz. Bromwasserstoffsäure verlieren sie 1 Mol. Oxalsäure und gehen in Monooxaloverbindungen: $\left[\begin{matrix}(H_2O)_2\\ en\end{matrix}CrC_2O_4\right]X$, über. Eine recht merkwürdige Eigenschaft zeigt das Kaliumsalz, welches sehr leicht 1 Mol. eines fremden Kaliumsalzes, besonders Jodkalium, anlagert unter Bildung von Additionsverbindungen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Additionsverbindungen strukturchemisch im Sinne der folgenden Formel aufzufassen sind:

$$\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}C_2O_4K_2\\ en\end{matrix}\right]X.$$

Den beiden soeben beschriebenen Dioxaloreihen entsprechen, wie im folgenden gezeigt wird, konstitutionell die sogenannten roten chromoxalsauren Salze. Sie enthalten an Stelle der 2 Mol. Ammoniak, bzw. des Äthylendiaminmoleküls 2 Mol. Wasser: $\left[\begin{matrix}H_2O & C_2O_4\\ H_2O & Cr\,C_2O_4\end{matrix}\right]R$.

Diese Verbindungen wurden fast gleichzeitig von verschiedenen Chemikern aufgefunden und seither sind sie sehr oft untersucht worden, weil die von den verschiedenen Forschern gemachten Angaben, besonders in bezug auf den Wassergehalt der einzelnen Salze, nicht miteinander übereinstimmten. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß jedenfalls zwei Ursachen die voneinander abweichenden Angaben bedingt haben, einerseits die z. T. unrichtigen Bestimmungen des Wassergehalts (8—12 Mol. auf 2 At. Chrom) und andererseits die stets übersehene Existenz zweier voneinander ganz verschiedener Reihen von roten chromoxalsauren Salzen. Wir haben nun eine eingehende Untersuchung dieser

Digitized by Google

Verbindungen durchgeführt, welche zum Teil mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war, schließlich aber doch zur vollständigen Klarlegung der Konstitutions- und Konfigurationsverhältnisse dieser Verbindungen geführt hat.

Überblicken wir kurz die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnisse über die roten chromoxalsauren Salze, so ergibt sich folgendes. Die ersten Mitteilungen über die roten chromoxalsauren Salze stammen aus den Jahren 1842 und 1843, und zwar von H. Malaguti[1]) (1842), H. Croft[2]) (1842), R. Warrington[3]) (1842), H. Loevel[4]) (1843) und Berlin[5]) (1843). H. Croft hat genaue Angaben über die Darstellungsmethode aus Kaliumbichromat und Oxalsäure gemacht und neben dem gewöhnlichen chromoxalsauren Kalium auch eine zweite Form, die er als blaugraues Krystallpulver beschreibt, beobachtet. Doch sind seine Analysenresultate wenig zufriedenstellend. H. Loevel hat die richtige Zusammensetzung des gewöhnlichen roten Kaliumsalzes (10 Mol. Wasser auf 2 At. Chrom) festgestellt. H. Warrington stellte nach der Methode von H. Croft gutausgebildete Krystalle des Kaliumsalzes dar und ließ sie durch Miller krystallographisch untersuchen. Ferner konnte er Salze der roten Reihe auch durch Einwirkung von Oxalsäure und Kaliumoxalat auf Chromhydroxyd in dem nach der Analyse berechneten Mischungsverhältnis erhalten. Außer dem Kaliumsalz stellte er das Natrium- und Ammoniumsalz dar, konnte letztere aber nicht in gut ausgebildeten Krystallen gewinnen.

Die eingehendsten Untersuchungen hat dann der englische Chemiker E. A. Werner[6]) ausgeführt, der auch

---

[1]) Compt. rend. **16**, 456 (1842).
[2]) Philos. Magaz. **21**, 197 (1842).
[3]) Philos. Magaz. **21**, 201 (1842).
[4]) Compt. rend. **16**, 462 (1843).
[5]) Berzelius Jahresb. **24**, 244 (1845).
[6]) Journ. chem. Soc. **53**, 404 (1888).

Digitized by Google

ein grünes, zweibasisches Kaliumsalz dargestellt hat. Er hat ferner eine ganze Reihe von unrichtigen Beobachtungen, besonders von C. H. Bothamley[1]), berichtigt. Auf seine Ansichten über die Konstitutionsverhältnisse einzugehen, würde hier zu weit führen; es sei nur bemerkt, daß es sich herausgestellt hat, daß diese Ansichten nicht richtig sind. Fernere Beiträge zur Kenntnis der roten chromoxalsauren Salze haben dann A. Rosenheim und R. Cohn[2]) geliefert. Sie haben durch Versuche festgetellt, daß die roten chromoxalsauren Salze ihre typischen Eigenschaften beibehalten, solange sie noch 2 Mol. Krystallwasser enthalten, diese Eigenschaften aber verlieren, wenn dieses Krystallwasser teilweise oder ganz ausgetrieben wird. Sie haben deshalb angenommen, daß diese beiden Wassermoleküle zur Konstitution gehören und, im Anschluß an die von A. Werner und A. Gubser[3]) veröffentlichten Untersuchungen über die Konstitution der isomeren Chromchloride, als Konstitutionsformel für die roten chromoxalsauren Salze die folgende vorgeschlagen: $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]R$. Unter Berücksichtigung der für die trioxalochromisauren Salze durch die Spaltung in optische Isomere festgestellten Konstitution: $\left[Cr\begin{pmatrix}O.CO\\ \vdots\\ O.CO\end{pmatrix}_3\right]R_3$, gelangt man, wenn diese Annahme richtig ist, für die rote Salzreihe zu folgender Konstitutionsformel: $\left[(H_2O)_2Cr\begin{pmatrix}OCO\\ \vdots\\ OCO\end{pmatrix}_2\right]R$, in der jeder Oxalsäurerest zwei Koordinationsstellen und jedes Wassermolekül eine Koordinationsstelle besetzt. Die von uns durchgeführten Untersuchungen hatten den Zweck, diese Konstitutionsformel zu beweisen.

In welcher Weise dies geschehen ist und welche Resultate unsere Untersuchungen ergeben haben, soll im folgenden in einer kurzen Übersicht dargelegt werden.

[1]) Journ. chem. Soc. **53**, 159 (1888).

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **28**, 337 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges **34**, 1579 (1901).

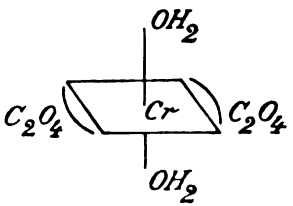
Digitized by Google

Zunächst ist festgestellt worden, daß es nicht nur eine Reihe von roten chromoxalsauren Salzen gibt, sondern zwei. Beide Verbindungsreihen bilden sich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf die Bichromate. Die Salze der längst bekannten Reihe haben rein rosarote Farbe, während die Salze der neuen Reihe mehr violett sind. Die roten Salze sind viel weniger löslich als die violetten. Sehr rasch sind die beiden isomeren Verbindungsreihen durch ihr Verhalten gegen wäßriges Ammoniak zu unterscheiden. Übergießt man nämlich die Salze der roten Reihe mit wäßrigem Ammoniak, so verwandeln sie sich in braune bis rotbraune Salze, die meistens ungelöst bleiben. Die Salze der violetten Reihe lösen sich dagegen sofort mit grüner Farbe auf. Die bei letzterer Reaktion sich bildenden Salze kann man unter Umständen, z. B. beim Arbeiten mit konz. Kalilauge, in festem Zustand isolieren. Die Untersuchung der braunen und grünen Salze, welche alkalisch reagieren, hat ergeben, daß sie isomer sind. Beide Verbindungsreihen sind zweibasische Salze und entsprechen der allgemeinen Formel: $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2$.

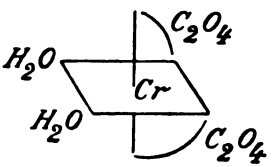
Sie stehen ihren Muttersubstanzen noch sehr nahe, denn durch Behandeln mit verdünnten Säuren können sie wieder in dieselben zurückgeführt werden. Während nun die braunen Salze, wenn rein, fast unbeschränkt haltbar sind, verändern sich die grünen Salze ziemlich rasch. Als Umwandlungsprodukte entstehen die Salze einer neuen, sehr charakteristischen Verbindungsreihe, dadurch scharf von den Salzen zu unterscheiden aus denen sie entstanden sind, daß sie nicht mehr alkalisch reagieren. Die Untersuchung derselben hat gezeigt, daß sie durch Austritt des komplex gebundenen Wassers aus den grünen Salzen entstanden sind. Sie sind ferner dadurch charakterisiert, daß sie sich durch verdünnte Säuren nicht mehr in die ursprünglichen violetten Salze zurückverwandeln.

Digitized by Google

Suchen wir die besprochenen Tatsachen theoretisch zu formulieren, so ergeben sich auf Grund der Koordinationslehre folgende Schlüsse. Die komplexen Anionen der beiden Reihen von roten chromoxalsauren Salzen sind stereoisomer im Sinne folgender Formeln:

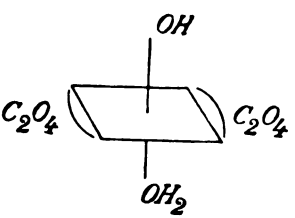


I.
trans Reihe

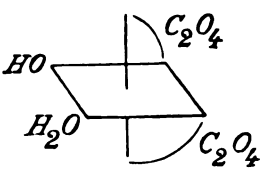


II.
cis-Reihe

Beim Übergang in die zweibasischen Salze wird ein Wasserstoffatom eines Wassermoleküls durch einen einwertigen positiven Rest ersetzt und es entstehen Salze folgender komplexer Anionen:



III.
trans-Reihe



IV.
cis-Reihe

Der Übergang der basisch reagierenden Hydroxoaquodioxalochromiate in die neutral reagierenden Verbindungen entspricht dem Übergang von Hydroxoaquoverbindungen in Diolverbindungen, wie er z. B. bei den Hydroxoaquotetramminkobaltsalzen und in anderen Fällen nachgewiesen worden ist. In Formeln ausgedrückt, nimmt der Umsatz folgende Gestalt an:

$$R_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + \left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2 =$$

$$2H_2O + \left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\\cdot OH\cdot\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_4.$$

Digitized by Google

Da diese Reaktion zu ihrem Zustandekommen die Nachbarstellung der Hydroxylgruppe und des Wassermoleküls voraussetzt, so ergibt sich, daß die grünen, zweibasischen Salze und die violetten dioxalodiaquochromisauren Salze, aus denen sie entstanden sind, die Hydroxogruppe und das Wassermolekül bzw. die beiden Wassermoleküle in cis-Stellung enthalten müssen. Diese Verbindungen entsprechen somit konfigurativ den Formeln IV und II. Die roten und braunen Salze sind deshalb durch die Konfigurationsformeln I und III wiederzugeben. Es ist nun auch leicht verständlich, warum sich die braunen Salze durch ihre große Stabilität auszeichnen, denn dies ist allgemein bei 1,6-Hydroxoaquoverbindungen der Fall. Die experimentell festgestellten Tatsachen lassen sich somit theoretisch in vorzüglicher Weise erklären.

Gehen wir nun zur Besprechung der Versuche über, welche über das Verhalten des zweiten Wassermoleküls Aufschluß geben. Es hat sich gezeigt, daß sich das zweite Wassermolekül ganz gleich verhält wie das erste, d. h. daß eines der Wasserstoffatome durch positive einwertige Gruppen ersetzt werden kann. Es können sowohl aus den trans- als auch aus den cis-Hydroxodioxaloaquochromiaten durch Einwirkung von Alkalien Dihydroxodioxalochromiate, $[(HO)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3$, dargestellt werden. Die aus den isomeren Hydroxoaquosalzen gewonnenen Dihydroxosalze sind ebenfalls isomer. Diejenigen der cis-Reihe sind hellgrün, diejenigen der trans-Reihe sind hellblau. Daß diese Salze zu den ursprünglichen Diaquosalzen noch in einfacher Beziehung stehen, ergibt sich daraus, daß sie durch verdünnte Säuren in dieselben zurückverwandelt werden.

Recht interessant ist das Verhalten der Hydroxooxalochromiate gegen Eisessig oder Essigsäureanhydrid und etwas Wasser. Sie verwandeln sich dabei in Oxaloacetatochromiate im Sinne folgender Reaktionsgleichungen:

Digitized by Google

$$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]R_2 + HOCOCH_3 = H_2O + \left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OH_2\end{matrix}\right]R_2,$$

$$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]R_3 + 2\,HOCOCH_3 = 2\,H_2O + \left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_3.$$

Auch diese Acetatosalze werden in den beiden stereoisomeren Reihen, die in der Farbe verschieden sind, erhalten.

cis-Reihe	trans-Reihe
$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_2$,	$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_2$,
hellblau bis lila	rosa
$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_3$,	$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_3$.
blau	rosa

Die Acetatosalze sind gegenüber Wasser sehr unbeständig, aber das Verhalten läßt sich nur bei den trans-Verbindungen genau verfolgen. Die trans-Diacetatosalze werden durch Wasser zum Teil in Aquomonoacetatosalze, zum Teil in Hydroxoaquosalze übergeführt. Die Monoacetatosalze werden durch Wasser in die trans-Diaquosalze verwandelt. Umgekehrt kann man die trans-Diaquosalze durch einen Überschuß von Acetat in die trans-Diacetatosalze umwandeln.

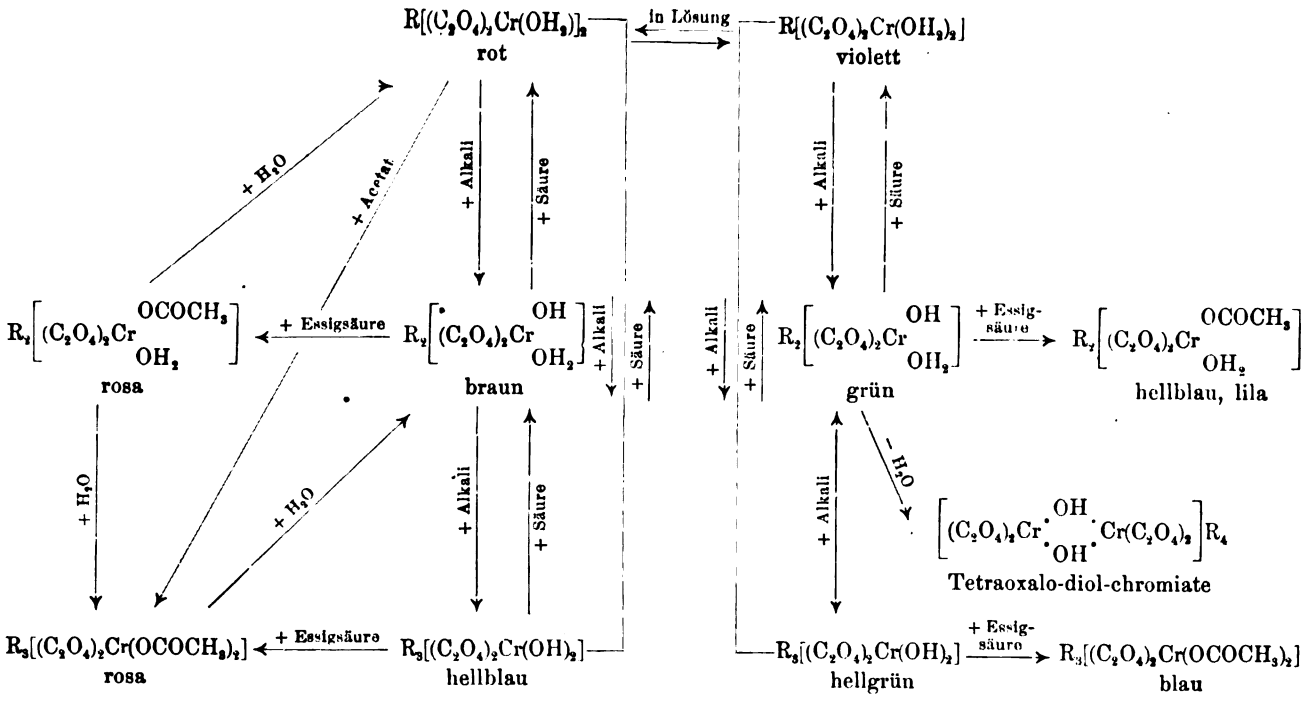
Umstehende Übersicht gibt ein Bild der mit den beiden stereoisomeren Reihen von Diaquodioxalochromiaten durchgeführten Umsetzungen.

Durch diese Ergebnisse wird in eindeutiger Weise nachgewiesen, daß die beiden Wassermoleküle den Chemismus der Dioxalodiaquochromiate in hervorragender Weise beeinflussen und daß sie in direkter Bindung mit dem Chromatom stehen.

Wir haben nun auch versucht, die beiden Wassermoleküle durch koordinativ zweiwertige Gruppen zu ersetzen, was in der Tat möglich war. Daß Oxalsäure bzw. Oxalate die beiden Wassermoleküle substituieren können, ist schon frühzeitig beobachtet worden und wir haben es

Digitized by Google

Übersicht über die Dioxaloreihen.



Digitized by Google

bestätigen können. Es entstehen dabei Salze der blauen Chromoxalsäure:

$$[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]K + K_2C_2O_4 = 2H_2O + [Cr(C_2O_4)_3]K_3.$$

Wir haben aber auch Glykokoll einführen können und dabei die Existenz folgender recht interessanten Übergangsreihe nachgewiesen:

$[Cr(C_2O_4)_3]R_3$; blau

$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCO\\|\\H_2NCH_2\end{matrix}\right]R_2$; lila

$\left[C_2O_4Cr\left(\begin{matrix}OCO\\|\\H_2NCH_2\end{matrix}\right)_2\right]R$; bläulichrot

$Cr\left(\begin{matrix}OCO\\|\\H_2NCH_2\end{matrix}\right)_3$. rot

Letztere Verbindung ist schon von L. Tschugaeff und E. Lerbin[1]) auf anderem Wege erhalten worden.

Die Chemie der Diaquodioxalochromiate ist damit zu einem schönen Abschluß gekommen und es bleibt nur noch übrig, die festgestellten Tatsachen zur Beleuchtuug einiger Beobachtungen bei analogen Verbindungen anderer Metalle zu verwenden.

Schon vor einigen Jahren hat R. G. Durrant[2]) basische Oxalokobaltiate beschrieben und dem Kaliumsalz z. B. folgende Formel zugeschrieben: $[K_2(C_2O_4)_2CoH_2O]_2O$. Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht aber sehr gut folgender Formel: $\left[(C_2O_4)_2Co\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]R_2$, denn es berechnen sich für Co 16,97 Proz. und Kalium 22,46 Proz., während Durrant gefunden hat: für Kobalt 16,26, 17,16 und 16,67 Proz., und für Kalium 22,87, 22,43 und 22,30 Proz.

In den Salzen von Durrant liegen somit Dioxalohydroxoaquokobaltiate vor. Diese dunkel smaragdgrünen Salze gehen durch Alkali, was Durrant nicht bemerkt hat, in fast schwarze Salze über, die jedenfalls die Dihydroxoverbindungen sind. Die Diaquosalze,

[1]) Compt. rend. **151**, 1361 (1910).

[2]) Journ. chem. Soc. **87**, II, 1781 (1905).

Digitized by Google

$$\left[(C_2O_4)_2Co\begin{matrix}OH_2\\OH_2\end{matrix}\right]R,$$

darzustellen, war nicht möglich, weil beim Behandeln mit Mineralsäuren sofort Reduktion des dreiwertigen Kobalts und infolgedessen vollkommener Zerfall der Verbindungen eintritt.

In einer schönen Arbeit hat ferner A. Duffour[1]) nachgewiesen, daß das dem roten chromoxalsauren Kalium entsprechende Kaliumdioxalodiaquoiridiat ein Dikaliumsalz und ein Trisilbersalz gibt:

$$\left[(C_2O_4)_2Ir\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]K_2; \qquad \left[(C_2O_4)_2Ir\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]Ag_3.$$

Ferner konnte er feststellen, daß das grüne Kaliumsalz, $[(C_2O_4)_2Ir(OH_2)_2]K + 3H_2O$, in wäßriger Lösung in ein gelbes Salz von gleicher Zusammensetzung übergeht.

Die Isomerie faßt er als eine Valenzisomerie im Sinne folgender Formeln auf:

$$[(C_2O_4)_2Ir(OH_2)_2]K \quad \text{und} \quad \left[(C_2O_4)_2Ir\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}K\\H\end{matrix}.$$

Nach den bei den Dioxalodiaquochromiaten festgestellten Verhältnissen ist aber kaum daran zu zweifeln, daß wir es auch in diesem Fall mit geometrischer Isomerie zu tun haben, und zwar sind höchstwahrscheinlich die grünen Salze die trans- und die gelben Salze die cis-Verbindungen. Es würde hier zu weit führen, wenn wir auf Grund der im vorhergehenden dargelegten Ergebnisse auf eine allgemeine Besprechung der Funktion des Wassers in den Hydraten eintreten wollten, um so mehr als zahlreiche andere experimentelle Beobachtungen besprochen werden müßten. Wir werden darauf in einer nächsten Abhandlung zurückkommen. Hier sei nur hervorgehoben, daß in bezug auf das Verhalten des Wassers die diaquodioxalometallsauren Salze keine Ausnahme-

[1]) Contribution à l'étude des dérivés oxaliques complexes de l'Iridium, Thèse, Paris 1912.

Digitized by Google

stellung einnehmen, sondern daß häufig und ganz unabhängig von der Natur der Gruppen, welche gleichzeitig mit den Wassermolekülen an das Metallatom gebunden sind, jedes Wassermolekül ein Wasserstoffatom in so labiler Bindung enthält, daß es abdissoziiert oder aber durch positive Radikale ersetzbar ist.

Experimentelles.

I. Dioxalotriamminkobaltisäure und ihre Salze, $[(NH_3)_3Co(C_2O_4)_2]R$. (W. J. Bowis.)

Diese Säure ist zuerst von S. P. L. Sörensen dargestellt worden. Wir haben sie nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen.

1. 5 g indigblaues Oxalochlorotriamminkobalt, $(H_3N)_3Co\overset{Cl}{\underset{C_2O_4}{}}$, werden mit 8 g Oxalsäure und 75 ccm Wasser über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten löst sich das blaue Salz vollständig auf und die Lösung nimmt eine schöne dunkelrote Farbe an. Beim Stehen der Lösung krystallisiert ein Gemisch von roten Salzen aus, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Auf diese Weise kann die Oxalsäure ohne wesentlichen Verlust an rotem Salz entfernt werden. Der zurückbleibende Niederschlag, welcher aus sehr kleinen Krystallen besteht, wird mit 3 prozentigem Ammoniakwasser behandelt, wobei sich der größte Teil mit dunkelroter Farbe auflöst. Man filtriert die ammoniakalische Lösung ab, fällt die Säure durch Übersättigung mit Oxalsäure wieder aus, saugt sie ab und wäscht sie gut mit Wasser aus.

2. 2 g Hydrooxalotriamminkobalt: $(H_3N)_3Co\overset{C_2O_4}{\underset{OH}{}}$, werden mit 1,5 g krystallisierter Oxalsäure in 20 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das entstandene dunkelrote Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Wasser verrieben und die entstandene rote

Digitized by Google

Lösung dekantiert, dann so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Calciumchloridlösung keine Trübung mehr gibt. Hierauf löst man den Rückstand auf dem Wasserbad in ammoniakhaltigem Wasser auf und scheidet die Säure aus der filtrierten Lösung durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation wieder aus. Sie wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so gewonnene *Säure* ist amorph, hat bläulichrote Farbe und ist in kaltem Wasser unlöslich. Sie löst sich aber in ammoniakhaltigem Wasser und auch in konz. Mineralsäuren auf. In Alkohol, Äther und Benzol ist sie unlöslich. Ausbeute = 1,6 g.

0,1093 g gaben 0,0535 $CoSO_4$.
0,1232 g „ 0,0662 CO_2.
0,0882 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 17° und 726 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Co	18,26	18,10
N	13,00	13,17
C	14,86	14,65

Kaliumsalz, $[(H_3N)_3Co(C_2O_4)_2]K + 2H_2O$.

3 g Säure werden mit 10 ccm Wasser übergossen und mit einer Lösung von 0,52 g Kaliumhydroxyd versetzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung, der das gleiche Volumen Alkohol zugesetzt wird, wodurch das Kaliumsalz ausgeschieden wird. Das ausgeschiedene Salz wird zuerst mit verdünntem, dann mit absolutem Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Versuche, das Salz dadurch krystallinisch zu erhalten, daß man die Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzte und dann schwach erwärmte, bis sie wieder klar geworden war, erwiesen sich als erfolglos. Das ausgeschiedene Salz sah zwar, solange es noch feucht war, etwas krystallinisch aus, zeigte jedoch nach dem Trocknen amorphe Beschaffenheit.

0,1500 g gaben 0,0645 $CoSO_4$.
0,0913 g „ 0,0383 $CoSO_4$.

Digitized by Google

0,1500 g gaben 0,037 K_2SO_4.
0,0913 g „ 0,021 K_2SO_4.
0,1442 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.
0,0614 g „ 6,6 ccm „ „ 19° „ 726 mm „ .
0,0914 g „ 0,0445 CO_2 und 0,0315 H_2O.
0,0533 g „ 0,025 CO_2.

	Ber.	Gef.	
Co	16,34	16,36	15,90
K	10,8	11,05	10,30
N	11,63	11,78	11,80
C	13,29	13,27	12,80
H	3,60	3,82	

Ammoniumsalz, $[(H_3N)_3Co(C_2O_4)_2]NH_4 + 2H_2O$.

3 g Säure werden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis sie in Lösung gegangen sind. Hierauf wird die Lösung allmählich mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, wobei sich das Ammoniumsalz in sehr fein verteiltem Zustande ausscheidet. Es wird zuerst mit verdünntem und dann mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Um das Salz krystallinisch zu erhalten, wurde es in Wasser gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt und dann schwach erwärmt, bis sie wieder klar geworden war, und hierauf zur Krystallisation gestellt. Das ausgeschiedene Salz war eine krystallinisch aussehende Masse, die aber beim Trocknen vollständig amorph wurde. Das Salz hat bläulichrote Farbe.

0,0688 g gaben 0,0318 $CoSO_4$.
0,0995 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 19,5° u. 710 mm Druck.
0,153 g „ 0,0815 CO_2.
0,069 g „ 0,0308 H_2O.

	Ber.	Gef.
Co	17,35	17,59
N	16,47	16,60
C	14,10	14,33
H	5,00	4,96

Digitized by Google

Pyridiniumsalz, $[(NH_3)_3Co(C_2O_4)_2]HPy + 2H_2O$.

Die Säure wird mit Wasser aufgeschlämmt und bis zur vollständigen Auflösung tropfenweise mit Pyridin versetzt. Beim Eindunsten im Exsiccator scheidet die Lösung eine krystallinisch aussehende Masse aus. Diese wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung hierauf schwach erwärmt, bis sie wieder klar geworden war, und dann zur Krystallisation gestellt. Das ausgeschiedene Salz war jedoch auch hier nach dem Trocknen amorph.

0,150 g gaben 0,570 $CoSO_4$.

0,083 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 21° und 714 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Co	14,67	14,46
N	13,93	14,15

II. Dioxalodiamminchromisaure Salze, $[(H_3N)_2Cr(C_2O_4)_2]R$.

(A. Hoblik.)

Zur Darstellung dieser Salze wurde von Dibromodiaquodiamminchrombromid ausgegangen, dessen Gewinnung aus tetrarhodanatodiamminchromisaurem Ammonium gegenüber früher[1]) wesentlich verbessert worden ist. Es sei deshalb zunächst die Darstellung dieser Ausgangsprodukte näher beschrieben.

a) *Darstellung von tetrarhodanatodiamminchromisaurem Ammon.*

34 g fein gepulvertes Ammoniumbichromat werden in 200 g geschmolzenes Ammoniumrhodanat unter langsamem Umrühren eingetragen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten pulverisiert und mit wenig kaltem Wasser einige Male ausgelaugt. Der Rückstand enthält dann das Reineckesche Salz, das zur Trennung vom beigemischten Morlandsalz mit Wasser von 50° ausgelaugt wird. Aus dieser Lösung krystallisiert das tetrarhodanatodiamminchromisaure Ammonium $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NH_4$, wel-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 277 (1902).

Digitized by Google

ches, nochmals aus Wasser umkrystallisiert, zur Darstellung des Dibromodiaquodiamminchrombromids verwendet wurde. Aus 1000 g Schmelze wurden 180 g einmal umkrystallisiertes Ammoniumsalz erhalten.

b) *Darstellung des Dibromodiaquodiamminchrombromids.*

50 g von Reineckes Ammonsalz werden in 380 ccm Wasser aufgelöst und in einem großen Kolben unter Umschwenken mit 450 g Brom versetzt. Dabei muß die Temperatur durch Kühlung mit Eiswasser beständig unter 40° gehalten und der Zufluß des Broms so geregelt werden, daß die Operation in etwa einer Stunde beendet ist. Die anfangs rubinrote Lösung schlägt schon nach kurzer Zeit in gelbrot um, wobei die Temperaturerhöhung am größten ist. Später wird die Flüssigkeit dunkler, bis violett, und es beginnt sich ein gelber Niederschlag abzusetzen. Die Gasentwicklung, die anfangs sehr heftig ist, läßt gegen Ende der Bromierung mehr und mehr nach, und zum Schluß hat die Flüssigkeit die Farbe einer konz. Bromlösung angenommen. Nun wird das Gefäß zugedeckt und an einem nicht zu warmen Ort 6 bis 12 Stunden stehen gelassen, während welcher Zeit die Reaktion langsam fortschreitet und endlich zum Stillstand kommt. Dabei scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein hell- bis dunkelgrün gefärbter Niederschlag ab. Dieser wird dann auf einem gehärteten Filter abgesaugt und zur Entfernung des demselben noch anhaftenden Broms auf Tontellern der Luft ausgesetzt. Dann erst darf das trockne und geruchlos gewordene Krystallpulver mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Geschieht dies gleich nachdem der Niederschlag abfiltriert wurde, so erhitzt sich das Produkt und es tritt Zersetzung ein. Die Ausbeute an gewaschenem und getrocknetem Reaktionsprodukt beträgt gewöhnlich 60 g. Um das Rohprodukt, das eine hell- bis dunkelgrüne Farbe zeigt, je nachdem die Bromierung bei höherer oder niederer Temperatur verlief, zu reinigen, wird es in

Digitized by Google

wenig Wasser aufgelöst, und die rasch filtrierte Lösung mit konz. Bromwasserstoffsäure versetzt, bis ein dunkelgrünes Krystallpulver auszufallen beginnt. Da sich dabei die Lösung ziemlich erwärmt, empfiehlt es sich, dieselbe zu kühlen. Nach kurzer Zeit ist die Abscheidung des schweren, dunkelgrünen Dibromodiaquodiamminchrombromids beendet. Es wird sofort abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Für die im folgenden beschriebene Verwendung ist das so gewonnene Salz genügend rein.

Dioxalodiamminchromisaures Ammonium, $\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_2\\(\mathrm{C_2O_4})_2\end{matrix}\right]\mathrm{NH_4}$.

Wird eine konz. wäßrige Lösung von Dibromodiaquodiamminchrombromid mit Oxalsäure auf ungefähr 60° erhitzt, so geht ihre grüne Farbe in eine rote über. Aus der filtrierten Lösung krystallisieren beim Stehen über konz. Schwefelsäure nach einigen Tagen rubinrote Krystalle neben Oxalsäure aus. Bei der näheren Untersuchung der roten Krystalle zeigte sich, daß sie nicht einheitlich waren, sondern aus dunkelroten, glänzenden Nadeln und aus größeren, hellroten hexagonalen Prismen in Kombination mit hexagonalen Pyramiden bestanden. Um diese Krystalle von den anhaftenden und oft mit ihnen verwachsenen Oxalsäurekrystallen zu trennen, wurde zuerst eine mechanische Auslese vorgenommen und dann durch Behandlung mit Alkohol die in Alkohol wenig lösliche rote Substanz von Oxalsäure befreit.

Dieses Verfahren bewährte sich jedoch nicht, denn die Ausbeuten an dioxalodiamminchromisaurem Ammonium waren sehr gering und wurden durch die Lösungsverluste in Alkohol noch weiter verringert.

Es wurde deshalb versucht, durch Änderung der Konzentration Bedingungen aufzufinden, unter welchen die neue Verbindung rein auskrystallisierte. Nach längeren Versuchen wurde folgendes Verfahren aufgefunden.

18 g Dibromodiaquodiamminchrombromid werden in

Digitized by Google

36 ccm Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung von 4 g Oxalsäure in 15 ccm Wasser vermischt. Hierauf wird das Ganze in einem geräumigen Becherglase auf dem Wasserbad vorsichtig und unter häufigem Umschütteln bis 60° erwärmt. Nach einigen Minuten nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrote bis dunkelviolette Farbe an. Da es jedoch darauf ankommt, die Lösung nicht länger als nötig auf die Temperatur von 60° zu erhitzen, so empfiehlt es sich, kleine Proben in ein Reagensgläschen abzugießen, um in geringerer Flüssigkeitsschicht den Umschlag der Farbe zu beobachten. Ist nach ungefähr 6—8 Minuten die Farbe dunkelrot bis kirschrot geworden, so wird das Becherglas vom Wasserbad entfernt, die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale gegossen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure 1—2 Tage stehen gelassen. Nach diesem Zeitraum ist bereits der größte Teil des neuen Salzes rein und ohne Beimischung von Oxalsäure in schönen, stark glänzenden, rubinroten Krystallen von der Größe kleiner Granatkörner auskrystallisiert. Diese werden abgesaugt, mit etwas Wasser von der anhaftenden Mutterlauge befreit und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen. In warmem Wasser ist das Salz leicht löslich, in Alkohol schwer, und in Äther unlöslich. Säuren zerstören es nur nach längerem Erhitzen, wobei die Lösung eine rotviolette bis grüne Farbe annimmt. Beim Umkrystallisieren aus Wasser werden rotgefärbte, seidenglänzende, strahlenartig angeordnete Nädelchen erhalten.

Beim Eindunsten der Mutterlauge über konz. Schwefelsäure scheidet sich noch eine kleine Menge des Salzes in Form einer krystallinischen Bodenkruste ab, welche beim Umkrystallisieren dieselben Krystalle liefert wie die zuerst erhaltenen. Die Ausbeute ist sehr wechselnd, je nach der Reinheit des verwendeten Dibromodiaquodiamminchrombromides und der Dauer und Höhe der Erwärmung. Die durchschnittliche Ausbeute war 3,4 g.

Neben dem soeben beschriebenen, in Wasser leicht

Digitized by Google

löslichen Salze krystallisierte oft noch ein zweites in glänzenden, dunkelvioletten Nadeln aus, die in Wasser schwer löslich sind und dadurch vom ersten leicht getrennt werden können. Doch tritt die Menge dieses Salzes gegen diejenige des ersten immer zurück.

Das in der Hauptmenge erhaltene Produkt wurde analysiert und als dioxalodiamminchromisaures Ammonium erkannt.

0,1277 g gaben 0,0347 Cr_2O_3.
0,1445 g „ 0,0394 Cr_2O_3.
0,1382 g „ 0,0883 CO_2 und 0,0332 H_2O.
0,1745 g „ 0,1109 CO_2 „ 0,0438 H_2O.
0,1070 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 20° und 722 mm Druck.
0,1801 g „ 24,2 ccm „ „ 19° „ 722 mm „ .

	Ber. für $[(H_3N)_2Cr(C_2O_4)_2]NH_4$	Gef.	
Cr	18,60	18,59	18,65
C	17,20	17,42	17,32
H	3,5	2,66	2,78
N	15,0	14,71	14,65

Im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt, gaben 0,7558 g angewandte Substanz 0,0065 g Gewichtsverlust = 0,8 Proz.

Wird das dioxalodiamminchromisaure Ammonium aus warmem Wasser umkrystallisiert, so erhält man nadelige Krystalle. Diese sind wasserhaltig. Die Wasserbestimmung ergab, daß das aus Wasser umkrystallisierte dioxalodiamminchromisaure Ammonium mit 2 Mol. Wasser krystallisiert.

0,7801 g gaben, im Trockenschrank auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,1025 g Gewichtsverlust.

	Ber. für 2 Mol. Wasser	Gef.
Wasser	12,16	13,1

Das zweite, bei der Darstellung des dioxalodiamminchromisauren Ammoniums erhaltene Salz wurde durch Wasser von dem leichter löslichen Ammoniumsalz getrennt. Es stellt violettrote, beim längeren Erwärmen im Trockenschrank auf 60° rotviolette, nadelförmige Krystalle dar, die sich nur mit großen Verlusten aus warmem Wasser umkrystallisieren lassen. In kaltem Wasser und Alkohol

Digitized by Google

ist dieses Salz schwer, in Äther unlöslich. Die Ausbeute ist sehr wechselnd und sehr gering, so daß nur wenige Analysen möglich waren.

0,1761 g gaben 0,0529 Cr_2O_3.
0,1595 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 24° und 724 mm Druck.
0,1916 g „ 19,6 ccm „ „ 24° „ 726 mm „ .
0,1914 g „ 0,1060 CO_2 und 0,0427 H_2O.

Die Analysendaten stimmen nahezu auf eine Verbindung von folgender Formel:

$$\left[(H_3N)_2Cr(C_2O_4)_2 \,.\, C_2O_4Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right].$$

	Ber.	Gef.	
Cr	20,66	20,54	
N	11,1	10,83	10,94
C	14,63	15,1	
H	3,1	2,47	

Mit dieser Auffassung stimmt auch überein, daß sich das Salz beim Verreiben mit Jodnatrium und etwas Wasser zunächst auflöst und dann ein mit dem Natriumsalz der Dioxalodiamminchromisäure vollkommen übereinstimmendes Salz ergibt.

Kaliumsalz, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]K \,.\, 2H_2O$.

1 g dioxalodiamminchromisaures Ammonium wird in möglichst wenig Wasser von 50° aufgelöst und mit 0,65 g festem Kaliumjodid versetzt. Nachdem man bis 60° erwärmt und sich alles gelöst hat, wird die Lösung filtriert und zur Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit (1—2 Std.) sind aus der rotgefärbten Lösung hellrote, glänzende Nadeln, die oft über 1 cm lang werden, auskrystallisiert. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet. Ausbeute = 0,5—0,6 g. Das Salz löst sich leicht in warmem Wasser auf und schwer in Alkohol; in Äther ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung ist rot und wird nur durch längeres Kochen mit Mineralsäuren zersetzt. Mit Platinchlorwasserstoffsäure gibt die Lösung einen

Digitized by Google

gelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumchloroplateat.

Wasserbestimmung: Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde das Salz im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt.

0,5129 g gaben 0,0504 Gewichtsverlust.

	Ber. für 2 Mol. Wasser	Gef.
Wasser	10,6	9,84

Da das Salz beim Stehen im Exsiccator nach einigen Tagen immer etwas verwittert, so dürfte sich die gefundene Differenz daraus erklären.

Die Bestimmung von Chrom und Kalium in dieser Substanz wurde auf zweifache Weise durchgeführt. Bei der ersten Bestimmung wurde die abgewogene Substanzmenge zur Zerstörung der organischen Komponenten ungefähr 6—8 Stunden im Bombenrohr mit reiner, rauchender Salpetersäure auf 150—180° erhitzt. (Bei zu starkem Erhitzen bereitet das Auflösen des oft in fester Form abgeschiedenen Reaktionsgemisches Schwierigkeiten, wodurch die Fortsetzung der Analyse unmöglich wird.) Der Inhalt des Bombenrohres wurde in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure und Alkohol, zur Reduktion der immer in kleinen Mengen gebildeten Chromsäure, gekocht und das Chrom mit Ammoniak ausgefällt. Das vom Chromihydroxyd getrennte Filtrat wurde nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, bis keine Säuredämpfe mehr entwichen, und das Kaliumsulfat gewogen. Bei der zweiten Bestimmung wurde das Kalium aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes durch einen geringen Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure als Kaliumchloroplateat gefällt, etwas eingedampft, das ausgeschiedene Kaliumsalz durch einen Goochtiegel mit Asbestfilter filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Kaliumplatinchlorid wurde nach Finkener-Neubauer[1]) im Leuchtgasstrom reduziert,

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 481 (1900).

Digitized by Google

der Tiegel mit viel heißem Wasser ausgewaschen, die vereinigten Waschwasser eingedampft und das Kaliumchlorid in einem Platintiegel mäßig geglüht und gewogen.

0,1631 g gaben 0,0419 Cr_2O_3 und 0,0478 K_2SO_4.
0,0929 g „ 0,0233 Cr_2O_3 „ 0,0221 KCl.
0,1008 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.
0,1389 g „ 11,2 ccm „ „ 20° „ 728 mm „ .
0,1104 g „ 0,0663 CO_2 und 0,0178 H_2O.
0,1399 g „ 0,0855 CO_2 „ 0,0218 H_2O.

	Ber.	Gef.	
Cr	17,27	17,57	17,15
K	12,95	13,14	12,54
N	9,30	8,97	8,83
C	15,94	16,36	16,6
H	1,96	1,78	1,73

Natriumsalz, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]Na$.

1 g dioxalodiamminchromisaures Ammonium wird in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen aufgelöst und der Lösung 0,52 g pulverisiertes Natriumjodid hinzugefügt. Nachdem sich dieses vollständig aufgelöst hat, wird die Lösung über konz. Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Nach etwa einem halben Tag hat sich der Boden der Krystallisierschale mit winzigen, roten Krystallen überzogen, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet werden. Ausbeute 0,24 g. Die Krystalle sind keine Nadeln, sondern kurze, derbe Säulen. Sie sind dunkelrot und zeigen Dichroismus. Je nach dem Winkel, unter dem man die frisch bereiteten Krystalle betrachtet, zeigen dieselben roten bis dunkelvioletten Schimmer. Werden die Krystalle längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt, so verlieren sie diese Eigenschaft, indem sie verwittern. In Wasser ist das Salz weniger gut löslich als das Kaliumsalz und läßt sich nur unter großen Verlusten umkrystallisieren. In Alkohol und Äther ist das dioxalodiamminchromisaure Natrium unlöslich. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz wurde analysiert.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Chroms und des Natriums wurde die abgewogene Substanzmenge während 6 Stunden im Bombenrohr mit reiner, rauchender Salpetersäure erhitzt, der Inhalt in einer Schale mit Salzsäure und Alkohol gekocht, das Chrom mit Ammoniak gefällt und das Alkali in den vereinten Filtraten als Natriumchlorid bestimmt. Da der Niederschlag von Chromhydroxyd Alkalisalze mitreißt und festhält, mußte diese Fällung nach Wiederauflösen des Niederschlages wiederholt werden.

0,1797 g gaben 0,0473 Cr_2O_3 und 0,0353 NaCl.
0,0614 g „ 5,5 ccm Stickgas bei 24° und 723 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	18,24	18,01
Na	8,07	7,78
N	9,82	9,54

Lithiumsalz, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]Li$.

Das Lithiumsalz konnte wie das Natriumsalz aus dioxalodiamminchromisaurem Ammonium dargestellt werden.

1 g Ammoniumsalz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit 0,15 g pulverisiertem Lithiumchlorid versetzt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde die noch warme Lösung über konz. Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt. Nach einiger Zeit waren hellrote Krystalle in der Form von kleinen Nadeln und Blättchen, manchmal auch in baumförmiger Anordnung ausgefallen, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute erreichte 0,35 g. Die Krystalle dieses Salzes verwittern rasch im Exsiccator und bilden dann ein mattrotes bis violettes Krystallpulver. Die Analyse des trocknen Salzes lieferte folgende Werte: (Das Lithium wurde als Lithiumphosphat, $2Li_3PO_4 + H_2O$, bestimmt.)

0,2618 g gaben 0,0327 Li_3PO_4.
0,1262 g „ 0,0356 Cr_2O_3.
0,1728 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 24° und 730 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.
Li	2,6	2,25
Cr	19,33	19,30
N	10,40	9,90

Rubidiumsalz, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]Rb$.

1,5 g dioxalodiamminchromisaures Ammonium werden in wenig Wasser gelöst und die konz. Lösung von 1 g Rubidiumjodid zugegeben. Nach einiger Zeit krystallisieren feine, hellrote Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Ausbeute 1 g.

Die Analyse des getrockneten Salzes wurde wie die des Kaliumsalzes ausgeführt.

0,1431 g gaben 0,0496 RbCl.
0,1138 g „ 0,0250 Cr_2O_3.
0,1238 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 25° und 230 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Rb	24,56	24,45
Cr	14,95	15,03
N	8,06	8,26

Caesiumsalz, $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]Cs$.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte in ganz derselben Weise wie diejenige des Rubidiumsalzes.

1,5 g dioxalodiamminchromisaures Ammonium werden in Wasser bei ungefähr 30° gelöst und mit einer Auflösung von 1 g Caesiumchlorid in Wasser vermischt. Es krystallisieren sehr bald dunkelrote Nadeln aus, die abgesaugt werden. Die Ausbeute beträgt 0,8 g.

In seinem Aussehen ist das Caesiumsalz dem Kaliumsalz sehr ähnlich, verwittert aber weniger stark beim Trocknen. Es löst sich schwerer in Wasser und läßt sich unter großen Verlusten umkrystallisieren. Das Caesium wurde bei der Analyse als Caesiumplatinchlorid abgeschieden und gewogen. Zur Bestimmung des Chroms

Digitized by Google

wurde die abgesaugte Substanz mit Salpeter und Soda geschmolzen, hierauf gelöst.

0,1300 g gaben 0,1090 Cs_2PtCl_6.
0,1245 g „ 0,0244 Cr_2O_3.
0,1425 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 22,5° und 723 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cs	33,67	33,09
Cr	13,16	13,37
N	7,08	7,08

III. Dioxaloäthylendiaminchromiate, $[enCr(O_4C_2)_2]R$.

(H. Schwarz.)

Kaliumjodidadditionsverbindung des Kaliumsalzes,

$$\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\ en\end{matrix}\right]K + KJ + 2H_2O\,.$$

100 g blaues chromoxalsaures Kali werden in einem Becherglas mit 154 ccm 10prozentigem Äthylendiamin überschichtet und auf dem Drahtnetz erhitzt, wodurch die blaugraue Lösung allmählich eine dunkelkarmoisinrote Farbe annimmt. Sobald die Reaktionsflüssigkeit zu kochen beginnt, scheidet sich ein Niederschlag ab, der beim Erkalten der Lösung immer reichlicher wird. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und auf Tonplatten getrocknet. Er besteht aus Oxalodiäthylendiaminchromdioxaloäthylendiaminchromiat.

Die Mutterlauge wird mit festem Jodkalium gesättigt, wodurch ein reichlicher Niederschlag von schön violettroter Farbe ausgeschieden wird. Beim Eindunsten der Mutterlauge an der Luft bilden sich dicke Krusten von violettrotem Salz, das in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst und mit Jodkalium wieder ausgefällt wird. Zur weiteren Reinigung des Salzes löst man es in wenig Wasser auf und filtriert es von kleinen Mengen eines violettblauen, in Wasser ganz unlöslichen Salzes ab, das beim Aufrühren der wäßrigen Lösung des violettroten, leicht löslichen Salzes infolge der feinen Suspension die Erscheinung glänzender Wolken bedingt. Das Filtrat

Digitized by Google

versetzt man wieder mit Jodkalium, worauf sich das Salz in mikroskopisch kleinen, karmoisinroten Kryställchen abscheidet.

Aus 100 g chromoxalsaurem Kali erhält man 70 bis 75 g des violettroten Jodids.

Um das Salz analysenrein zu erhalten, empfiehlt es sich, dasselbe aus heißem Wasser umzukrystallisieren, indem man das Rohprodukt in einem Kölbchen mit möglichst wenig Wasser von 60—70° übergießt, tüchtig umschüttelt und dann rasch abfiltriert.

Die Jodkaliumverbindung des Kalium-oxaloäthylendiaminchromiats krystallisiert in monoklinen, bordeauxroten Prismen, welche kleine, von einem Punkt strahlenförmig ausgehende Rosetten bilden. Da das Krystallpulver und die Bruchstellen der Krystalle ziemlich heller als die Krystalle sind, so erhalten letztere das Aussehen, als ob sie verwittert wären, was jedoch nicht der Fall ist. Das Salz ist löslich in 4 Tln. Wasser von 13°, dagegen unlöslich in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther usw.

In der wäßrigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber. Für die Analyse wurde folgendermaßen verfahren:

Die abgewogene Substanz wurde zur Zerstörung der organischen Reste etwa 6 Stunden im Bombenrohr mit chlorfreier, rauchender Salpetersäure auf 260° erhitzt und der Inhalt des Bombenrohrs in eine Porzellanschale gebracht und eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, mit etwas Salzsäure und Alkohol gekocht und das Chrom dann mit Ammoniak ausgefällt, filtriert und gut ausgewaschen.

Das vom Chromhydroxyd befreite Filtrat wurde mit dem Waschwasser nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft, der trockne Rückstand geglüht, bis keine Dämpfe mehr entwichen, und das Kalium mit Platinchlorwasserstoffsäure als Kaliumplatinchlorid ausgefällt.

Digitized by Google

0,1184 g gaben 0,0176 Cr_2O_3.
0,1184 g „ 0,1131 $PtCl_6K_2$.
0,2295 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 18,5° u. 731 mm Druck.
0,2361 g „ 11,5 ccm „ „ 18° „ 734 mm „ .
0,1647 g „ 0,0817 CO_2 und 0,0365 H_2O.
0,2364 g „ 0,1189 CO_2 „ 0,0499 H_2O.
0,1087 g „ 0,0481 AgJ.

	Ber.	Gef.	
Cr	9,84	10,21	
K	14,79	15,38	
C	13,60	13,53	13,72
H	2,29	2,48	2,35
N	5,30	5,39	5,43
J	23,96	23,91	

Die im vorhergehenden beschriebene Jodkaliumadditionsverbindung kann auch aus rotem chromoxalsaurem Kalium dargestellt werden.

5 g rotes chromoxalsaures Kalium werden in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 10 g einer 10 prozentigen Äthylendiaminlösung zusammengebracht und über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird zunächst dunkelgrün und nimmt nach kurzer Zeit eine blutrote Farbe an. Läßt man nunmehr erkalten, so scheidet sich aus der Flüssigkeit nach einigem Stehen ein hellrotes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich ist. Man filtriert es ab und versetzt die klare Lösung mit festem Jodkalium. Fast momentan entsteht ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag, der, wie die Analyse zeigt, mit dem aus blauem chromoxalsaurem Kali gewonnenen Salz identisch ist.

0,1122 g gaben 0,0786 AgJ.
0,1407 g „ 0,0204 Cr_2O_3.
0,1372 g „ 0,0692 CO_2.
0,1326 g „ 0,0440 K_2SO_4.
0,1368 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 18° und 716 mm Druck.

	Ber.	Gef.
J	24,83	24,67
Cr	10,19	9,96
C	14,08	13,76
K	15,31	14,90
N	6,63	5,87

Digitized by Google

Bei Anwendung gleicher Gewichtsteile von rotem Oxalochromiat und 10 prozentigem Äthylendiamin resultiert eine grüne Lösung, aus der sich eine grüne Substanz ausscheidet.

Es mag noch bemerkt werden, daß die beim Kochen des blauen chromoxalsauren Kaliums mit Äthylendiamin resultierende rote Lösung beim Sättigen mit Kaliumbromid oder Kaliumchlorid ebenfalls Fällungen gibt. Sie sind aber hellviolett und schmierig und konnten weder durch Umfällen noch durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Kaliumrhodanat gibt keinen Niederschlag.

Die Kaliumjodidverbindung zeigt folgende Reaktionen

1. Quecksilberchlorid fällt sofort Quecksilberjodid Beim Stehen der abfiltrierten Lauge krystallisieren kleine, violette Nädelchen aus.

2. Strontiumchlorid gibt sofort einen reichlichen, violettroten Niederschlag, ebenso Strontiumnitrat und Calciumchlorid.

3. Bariumchlorid erzeugt einen Niederschlag von Bariumoxalat.

4. Salzsaures Pyridin gibt im Gegensatz zu salzsaurem Anilin und Chinolin keinen Niederschlag.

Kaliumsalz, $[enCr(C_2O_4)_2]K + 1H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes übergießt man 20 g des Kaliumjodidsalzes mit 63 ccm Wasser, das man vorher auf etwa 70° erwärmt hat, und fügt dann eine Lösung von 6,4 g Silbernitrat hinzu. Die noch warme Lösung wird vom abgeschiedenen Jodsilber abgezogen und im Vakuumexsiccator der Krystallisation überlassen. Die gegebene Vorschrift ist genau inne zu halten, denn verwendet man mehr Silbernitrat, so erleidet das Salz durch Verlust eines Teiles der Oxalsäure eine Veränderung. Es scheidet sich Silberoxalat aus und es bleibt ein schmieriger Rückstand zurück, der nicht weiter zu reinigen ist.

Das dioxaloäthylendiaminchromisaure Kali krystalli-

Digitized by Google

siert in wohlausgebildeten, schief abgeschnittenen Prismen von schön dunkelgranatroter Farbe. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Kaliumjodidsalz. Silbernitrat erzeugt keinen Niederschlag.

0,1548 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 21° und 730 mm Druck.
0,2601 g „ 19,9 ccm „ „ 21° „ 720 mm „.
0,1718 g „ 0,1295 CO_2 und 0,0527 H_2O.
0,2403 g „ 0,1817 CO_2 „ 0,0707 H_2O.
0,1526 g „ 0,0341 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.	
Cr	15,08	15,34	
N	8,13	8,18	8,24
C	20,84	20,55	20,62
H	2,92	3,41	3,27

Nachträglich wurde gefunden, daß das Kaliumsalz auch durch einfache Krystallisation aus der Jodkaliumadditionsverbindung erhalten werden kann. Am besten gelingt dies durch mehrfache Krystallisation aus gesättigter, heißer Lösung. Die Analyse eines in dieser Weise gewonnenen Salzes ergab folgende Werte:

0,1240 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.
0,1525 g „ 0,1139 CO_2 und 0,0482 H_2O.

	Ber.	Gef.
N	8,13	8,03
C	20,84	20,37
H	2,92	3,51

Silbersalz, $[enCr(C_2O_4)_2]Ag + 1H_2O$.

Für die Darstellung des Silbersalzes geht man vom Kaliumsalz aus.

10 g reines Kaliumsalz werden mit 70 ccm Wasser und 4,5 g festem Silbernitrat vermischt und vorsichtig bis zum Aufkochen der Lösung erhitzt. Gewöhnlich scheidet sich beim Erkalten der Lösung etwas Silberoxalat in Form eines weißen Pulvers ab, das man abfiltriert. Die filtrierte Lösung scheidet beim Stehen das Silbersalz in kleinen, monoklinen Prismen von bordeauxroter Farbe ab, die gewöhnlich noch mit Silberoxalat verunreinigt sind. Da dieses aber im Gegensatz zum

Digitized by Google

Silbersalz in Salpetersäure löslich ist, so läßt sich eine Reinigung auf diese Weise ohne große Schwierigkeiten durchführen.

Das Silbersalz wird dann noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es ist in Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz und zeigt folgende Reaktionen:

Eine kleine Probe des Salzes, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, zeigt in der Bunsenflamme keine Kaliumfärbung mehr.

Die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure momentan reichliche Mengen von Chlorsilber aus. Jodäthyl erzeugt in der wäßrigen Lösung rasch einen reichlichen Niederschlag von gelbem Jodsilber.

0,1230 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 22° und 737 mm Druck.
0,1205 g „ 0,0419 g Chlorsilber.
0,1227 g „ 0,0788 CO_2 und 0,0287 H_2O.

	Ber.	Gef.
N	6,77	6,57
Ag	26,05	26,17
C	17,38	17,51
H	2,44	2,59

Wir haben eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um das Silbersalz in Ester überzuführen, aber ohne Erfolg.

1. *Versuch*: 1 g fein gepulvertes und scharf getrocknetes Silbersalz wurde in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen in wasserfreiem Äther aufgeschlämmt, mit der berechneten Menge, 0,5 g, Benzyljodid versetzt und das dicht verschlossene Gefäß an einem dunkeln Ort aufbewahrt. Auch nach mehrtätigem Stehen hatte sich kein Jodsilber gebildet und selbst nach wochenlangem Stehen trat der Umsatz nicht ein.

2. *Versuch*: Die Einwirkung von 3 Mol. Benzyljodid hatte denselben Erfolg.

3. *Versuch*: Der Inhalt des Erlenmeyerkölbchens wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt; aber auch nach stundenlangem Kochen war kein Umsatz eingetreten.

4. *Versuch*: Derselbe Versuch wurde wiederholt mit

Digitized by Google

dem Unterschied, daß statt des schon bei 35° siedenden Äthers höhersiedende Flüssigkeiten angewendet wurden, und zwar der Reihe nach:

absol. Alkohol (Siedep. 78°),
„ Benzol („ 81°),
„ Ligroin („ 120°).

Auch in diesen Fällen konnte keine Reaktion beobachtet werden.

5. *Versuch*: Statt Benzyljodid wurden zu den Versuchen Jodmethyl und Jodäthyl unter denselben Bedingungen verwendet, doch ohne Erfolg.

Strontiumsalz, $[en\,Cr(C_2O_4)_2]_2Sr + 2H_2O$.

Dieses Salz entsteht als violettroter Niederschlag beim Fällen der Lösung des Jodids mit Strontiumnitrat oder besser mit Strontiumchlorid.

Eine Lösung von 10 g Jodid in 50 ccm Wasser wird mit festem Strontiumchlorid versetzt, bis sich die Menge des ausgeschiedenen, violettroten Niederschlags nicht mehr vermehrt. Dieser wird dann abfiltriert und zur Entfernung von überschüssigem Strontiumchlorid gut mit Alkohol ausgewaschen, dann auf Tonplatten getrocknet. In getrocknetem Zustande zeigt das Salz ein weißliches Aussehen, wahrscheinlich infolge der Beimischung von Strontiumoxalat. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Zur Reinigung mußte es aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, was mit Schwierigkeiten verbunden ist. Erhitzt man nämlich das Salz mit Wasser, bis sich alles gelöst hat, so erfolgt Zersetzung unter reichlicher Abspaltung von Strontiumoxalat. Am besten übergießt man deshalb das trockne Strontiumsalz mit warmem Wasser von 70°, schüttelt gut durch und filtriert dann schnell ab.

Nach einigen Stunden hat sich das Strontiumsalz in kleinen Krystallen von schön bordeauxroter Farbe am Boden und an den Wänden der Krystallisierschale abgeschieden. Bleibt die Lösung länger als 12 Stunden

Digitized by Google

stehen, so bildet sich ein lilafarbiger amorpher Bodensatz, dem größere Mengen von unlöslichem Strontiumoxalat beigemischt sind.

Aus 10 g Jodkaliumverbindung erhält man bei der Fällung 4,5—5 g Strontiumsalz. Die Menge wird aber beim Umkrystallisieren beträchtlich vermindert.

Das Strontiumsalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von SrC_2O_4. Es färbt die Flamme scharlachrot und gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

0,1022 g gaben 0,0378 Cr_2O_3 + SrO.
0,1400 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 23° und 714 mm Druck.
0,1261 g „ 0,0934 CO_2 und 0,0347 g H_2O.

	Ber.	Gef.
Cr / Sr	27,45	27,74
N	8,00	7,89
C	20,56	20,20
H	2,85	3,05

Versuche zur Darstellung von Calcium- und Bariumsalz.

Versetzt man eine konz. Lösung der Jodkaliumverbindung mit Calciumchlorid, so scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von bläulichroter Farbe ab. Er enthält ziemliche Mengen Calciumoxalat. Durch Ausziehen mit heißem Wasser konnte kein analysenreines Produkt erhalten werden, weil sich beim Umkrystallisieren immer wieder Calciumoxalat beimengte.

Das Salz bildet kleine Kryställchen von violettroter Farbe, die mit Silbernitrat keinen Niederschlag geben.

Das Bariumsalz scheint überhaupt nicht existenzfähig zu sein, denn auf Zusatz von festem Bariumchlorid zur gesättigten Lösung der Jodkaliumverbindung schieden sich sofort reichliche Mengen von Bariumoxalat ab.

Anilinsalz, $[en\,Cr(C_2O_4)_2]H.NH_2C_6H_5$.

Das Anilinsalz entsteht als violetter Niederschlag, wenn man die Lösung der Jodkaliumverbindung mit salz-

Digitized by Google

saurem Anilin versetzt. Es ist so viel salzsaures Anilin hinzuzufügen, bis das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser scheidet sich zunächst ein in kaltem Wasser fast unlösliches, farbloses Salz in schönen Kryställchen aus, das man abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Anilinsalz beim Stehen in kurzen, schön rubinroten Nädelchen ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem viel leichter löslich sind.

Sollte sich das Anilinsalz nicht ganz einheitlich absetzen, so empfiehlt es sich, dasselbe mit verdünnter Salzsäure (1:10) auszuwaschen, denn der farblose Körper ist in Salzsäure etwas leichter löslich als das Anilinsalz. Allerdings ist das Auswaschen immer mit starkem Substanzverlust verbunden, doch konnte eine bessere Reinigungsmethode nicht aufgefunden werden.

0,1165 g gaben (nach Abrauchen mit Ammoniak) 0,0231 Cr_2O_3.
0,1700 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.
0,1030 g „ 10,3 „ „ „ 21° „ 726 „ „ .
0,1246 g „ 0,1726 CO_2 und 0,0554 H_2O.

	Ber.	Gef.	
Cr	13,62	13,61	
N	11,01	10,98	10,85
C	37,66	37,77	
H	4,23	4,94	

Chinolinsalz, $[en\,Cr(C_2O_4)_2]H.C_9H_7N$.

10 g der Jodkaliumverbindung werden in 30 ccm warmem Wasser aufgelöst und mit salzsaurem Chinolin versetzt. Die karmoisinrote Farbe der Lösung macht zunächst einer gelbstichigen dunkelroten Platz. Ein Niederschlag entsteht nicht sofort, sondern erst nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Läßt man die Lösung stehen, so erstarrt innerhalb einer weiteren halben Stunde das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, der abgezogen und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Unter dem Mikroskop erkennt man feine, lilafarbene Nädelchen.

Das Umkrystallisieren aus heißem Wasser bietet

Digitized by Google

keine Schwierigkeiten; man erhält bordeauxrote Nadeln mit schiefen Pinakoidflächen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem viel leichter löslich.

0,1548 g gaben 0,0280 Cr_2O_3.
0,1122 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 19° und 725 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	12,45	12,42
N	10,02	9,85

IV. Dioxalodiaquochromiate, $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]R$.

(H. Surber.)

Von der trans-Dioxalodiaquochromisäure (rote Chromoxalsäure) sind bis jetzt das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz und gemischte Salze beschrieben worden. Alle früher von verschiedenen Autoren versuchten Darstellungen anderer Salze hatten nur negatives Ergebnis. Es sei nur auf die Arbeit von M. Platsch[1]) hingewiesen, in der die Einwirkung von Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Cu- und Cd-Salzen auf das rote Kaliumsalz untersucht wurde. Dabei wurden entweder blaue Trioxalochromiate erhalten oder es wurde überhaupt kein Umsatz beobachtet. Wir haben diese Salzreihe in weitgehendem Maße ergänzen können so daß nun die Salze mit folgenden Kationen bekannt sind: Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, $(CH_2NH_2)_2$, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Ag, Pb. Für die Darstellung sind hauptsächlich folgende Methoden angewandt worden:

a) Methode von Croft: Einwirkung von Oxalsäure auf die Bichromate.
Nach dieser Methode wurden erhalten: K-, Na-, Li-, NH_4-Salze.

b) Methode der Einwirkung von verdünnten Säuren auf die noch zu beschreibenden trans-Hydroxoaquodioxalochromiate: $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2$. Auf diese Weise sind die Salze von Li, K, Ca, Sr, Ba, Pb, Ag, Mg, Zn, $(CH_2NH_2)_2$ dargestellt worden.

[1]) Dissert. Basel, 1898 (S. 5—41).

Digitized by Google

c) Methode der doppelten Umsetzung:
   α) aus dem Strontiumsalz: K-, Na- und Li-Salze;
   β) aus dem Natriumsalz: K-, Li-, Ba-, NH_4-, Cs-, Rb-Salze.

Unter Umständen muß man, um zu einem bestimmten Salz zu gelangen, verschiedene dieser Methoden kombinieren. Als Beispiel sei der Verlauf der Darstellung des Magnesiumsalzes durch die Formeln der Zwischenprodukte wiedergegeben.

$$[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]K \longrightarrow \begin{bmatrix} HO \\ H_2O \end{bmatrix} Cr(C_2O_4)_2 \Big] K_2 \longrightarrow \begin{bmatrix} HO \\ H_2O \end{bmatrix} Cr(C_2O_4)_2 \Big] Ca$$

$$\longrightarrow [(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]_2Ca \longrightarrow [(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]_2Mg.$$

Für den doppelten Umsatz ist folgende Löslichkeitsreihe der Salze zu berücksichtigen: Sr, Ca, Mg, Na, Zn, Ag, Pb, Ba, NH_4, Li, K.

Salze, welche in obiger Reihe zwei bis drei Stellen hinter den vorhergehenden stehen, lassen sich aus diesen durch doppelten Umsatz ausfällen, so z. B. das Natriumsalz aus dem Strontiumsalz, das Bariumsalz aus dem Natriumsalz, das Kaliumsalz aus dem Bariumsalz, usw.

Noch sei bemerkt, daß die früheren Versuche vielfach infolge der Nichtberücksichtigung folgender Umstände nicht zum Ziele geführt haben. Es muß mit frisch bereiteten, kalten oder nur schwach erwärmten Lösungen gearbeitet werden, wobei hervorzuheben ist, daß das Kaliumsalz, weil am wenigsten in Wasser löslich, sich für den doppelten Umsatz nicht eignet.

Die Salze der roten Chromoxalsäure zeichnen sich durch ihre rosa- bis dunkelrote Farbe aus. In fester Form sind sämtliche Salze unbeschränkt haltbar, dagegen lassen sich nur die Alkalisalze aus wäßriger Lösung umkrystallisieren. Frisch bereitete Lösungen haben rote Farbe ohne Dichroismus.

Von der *cis-Reihe* konnten das K-, NH_4-, Rb- und Cs-Salz in festem Zustande isoliert werden. Das Kalium-

Digitized by Google

salz und das Ammonsalz konnten nach der Methode von Croft erhalten werden, durch Einwirkung der festen, nur schwach befeuchteten Reagenzien aufeinander und Krystallisation aus sehr konz. Lösungen. Das Rubidium- und das Cäsiumsalz wurden durch doppelten Umsatz aus dem Ammonsalz dargestellt. In festem Zustande sind diese Salze lilafarbig bis dunkelviolett, in konz. Lösung rotblau dichroitisch und in verdünnterer Lösung rotviolett. Die Salze der cis-Reihe enthalten gewöhnlich weniger Krystallwasser als die Salze der trans-Reihe und sind in Wasser viel leichter löslich.

Dies ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

trans-Reihe	cis-Reihe
$[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]K + 3H_2O$ hellrot-granatrot; schwer löslich	$[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]K + 2H_2O$ lilafarbig; leicht löslich
Ammonsalz + $3H_2O$ rosa bis rot; mittlere Löslichkeit	Ammonsalz + $2H_2O$ violett, leicht löslich
Rubidiumsalz + $2^1/_2 H_2O$ rot, schwer löslich	Rubidiumsalz + $^1/_2 H_2O$ violett; mittlere Löslichkeit
Cäsiumsalz rot, sehr schwer löslich	Cäsiumsalz dunkelviolett, mittlere Löslichkeit

Zur Unterscheidung der beiden Salzreihen eignet sich folgende Probe. Die festen Salze werden auf einer trocknen Tonplatte mit verdünntem Ammoniak befeuchtet. Die Salze der trans-Reihe werden braun oder rotbraun, die Salze der violetten Reihe verwandeln sich in ein grünes Salz oder lösen sich mit grüner Farbe auf.

Über das Verhalten der roten chromoxalsauren Salze in Lösung orientieren folgende Beobachtungen. Die frisch bereitete, rote Lösung von trans-dioxalodiaquochromisaurem Natrium gibt mit festem Bromkalium, LiCl, NH_4Br und $BaCl_2$ sofort rotfarbige Niederschläge der entsprechenden Salze. Läßt man aber die gesättigte Lösung mit etwas festem Salz einige Zeit stehen (3 Stunden), so löst sich alles auf und die Lösung wird blau

Digitized by Google

und dichroitisch. Sie gibt dann nur noch mit Lithiumchlorid und Kaliumbromid rotfarbige Fällungen, aber in viel geringerem Betrage als vorher. Der Bariumniederschlag bildet sich nicht mehr sofort. Läßt man noch längere Zeit stehen ($4^1/_2$ Stunden), so bilden sich auf Zusatz der erwähnten Salze direkt keine Fällungen mehr. Beim längeren Stehen entsteht mit Bariumchlorid eine blaue Färbung des Bariumsalzes der Trioxaloreihe.

Dieselben Erscheinungen beobachtet man beim Erwärmen der roten Lösung, nur daß die Veränderung viel schneller erfolgt.

a) trans-Reihe.

Kaliumsalz, $K[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 3H_2O$.

Zu einer siedenden, möglichst konz. wäßrigen Lösung von 450 g $H_2C_2O_4 + 2aq$ wird langsam eine ebensolche von 150 g $K_2Cr_2O_7$ zugegeben, wobei man darauf zu achten hat, daß die Flüssigkeit infolge der heftigen Kohlensäureentwicklung nicht überschäumt. Man läßt erkalten und setzt die Lösung der freiwilligen Verdunstung aus. Nach einigen Tagen oder Wochen, je nach der Konzentration, bilden sich an der Oberfläche rote Krusten, die an den Boden der Krystallisierschale sinken und dort sich verstärken. Von Zeit zu Zeit nimmt man die gebildete Krystallmasse heraus. Damit man die reine trans-Form erhalte, ist es wichtig, daß die Lösung nicht zu konzentriert sei. Eigenschaften: rotes, krystallinisches Salz, je nach der Korngröße verschieden dunkel; als feines Krystallmehl rosa, in dicken Krusten dunkelrot. Unbeschränkt lange haltbar. In Wasser schwer löslich; die Lösung ist nur in der Kälte beständig. Die hellrote, nicht dichroitische Lösung gibt beim Versetzen mit festem Bromkalium oder Jodkalium einen hellroten Niederschlag von $K[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 3H_2O$. Weder mit Bariumchlorid noch Silbernitrat, noch irgend einem anderen Salz scheidet sich ein schwer lösliches Salz aus. Dagegen entsteht das Kaliumsalz leicht aus leichter lös-

Digitized by Google

lichen Salzen, wie: $Sr[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]_2$, oder $Na[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]$, durch Versetzen mit konz. Lösungen von Chlorkalium oder Bromkalium. Dabei fällt es immer in Form eines hellroten Krystallpulvers aus; dasselbe ist der Fall beim Behandeln des aquohydroxodioxalochromisauren Kaliums mit Säure.

0,1580 g gaben 0,0346 Cr_2O_3 und 0,0324 KCl.

	Ber.	Gef.
Cr	14,56	14,98
K	10,95	10,74

Natriumsalz, $Na[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 5H_2O$.

Die Darstellung erfolgt am besten nach der Methode von Croft, durch Reduktion von Natriumbichromat mit Oxalsäure. 441 g $C_2O_4H_2 + 2aq$ werden in 400 ccm heißem Wasser gelöst und dazu (am geeignetsten in einem großen Becherglas) eine heiße Lösung von 150 g $Na_2Cr_2O_7 + 2aq$. in kleinen Portionen unter gutem Umrühren hinzugegeben. Mit jeder Zugabe von Bichromat tritt sehr heftige Reaktion ein unter Kohlensäure- und Wasserdampfentwicklung:

$$Na_2Cr_2O_7 + 7C_2O_4H_2 = 2Na[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 6CO_2 + 5H_2O.$$

Wenn alles zugegeben ist, wird die heiße, schwarze Flüssigkeit filtriert und in einer großen Krystallisierschale der freiwilligen Verdunstung überlassen, am besten an einem warmen Ort (20—25°). Ist die Temperatur zu hoch, so entsteht ein dunkelgrüner, rotdurchscheinender Sirup, der nicht krystallisiert. Nach 2 Tagen bilden sich an der Flüssigkeitsoberfläche kleine rosafarbene Krystallblättchen, die dann auf den Boden der Schale sinken und dort weiter wachsen. Man saugt jeden Tag die ausgeschiedene Krystallmasse ab und läßt die Lösung weiter krystallisieren. Ausbeute = 300 g. Rosarote, scheinbar rhombische Blättchen, die bis 2 mm lang sind. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und gibt schön rote, nicht dichroitische Lösungen, welche folgende Reaktionen zeigen: mit NH_3 oder Na_2CO_3 erfolgt Braunrot-

Digitized by Google

färbung, mit NaOH Grünfärbung. Mit KBr, LiCl, RbCl, CsCl, NH_4Br, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ entstehen rosa gefärbte Niederschläge.

Keine Niederschläge geben: $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $NiSO_4$, $MgCl_2$.

Dampft man die Lösung auf dem Wasserbad ein, so erhält man einen dunkelgrünen, rot durchscheinenden Sirup, der nicht krystallisiert, sondern bei weiterem Eindampfen glasig erstarrt. Er löst sich in Wasser mit dunkel violettroter Farbe auf und gibt weder mit Bromkalium noch mit Bariumchlorid die charakteristischen rosaroten Niederschläge, dagegen mit Bariumchlorid eine blaue Fällung, welche das Verhältnis Cr : Ba = 1 : 1,34 zeigt und wahrscheinlich aus saurem Bariumtrioxalochromiat besteht. Das krystallisierte rote Natriumsalz gab bei der Analyse folgende Daten:

0,1111 g gaben 0,0224 Cr_2O_3 und 0,0175 NaCl.
0,1180 g „ 0,0243 Cr_2O_3.
0,1181 g verloren nach 6 Tagen im Schwefelsäureexsiccator 0,0282 H_2O.
0,1176 g verloren ebenso 0,0282 H_2O.

	Ber.	Gef.	
$Na[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 5H_2O$			
Cr	13,79	13,80	13,77
Na	6,10	6,19	
H_2O	23,87	23,87	23,97

Das Natriumsalz existiert auch in einer Form ohne Krystallwasser und stellt dann ein rosarotes Pulver dar, welches beim Befeuchten mit Wasser nach einigen Stunden in die wasserhaltige Form übergeht. Dieses *wasserfreie* Salz wird erhalten:

1. Durch Zusammenreiben von Bichromat und Oxalsäure und Befeuchten mit Wasser.

2. Aus $Sr[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]_2$ mit Natriumjodid. 5 g Strontiumsalz werden mit 5 ccm Wasser verrieben und aus der Lösung das Natriumsalz mit festem, fein pulverisiertem Natriumjodid ausgefällt. Man saugt ab, wäscht

Digitized by Google

einmal mit Wasser, viermal mit Alkohol und trocknet mit Äther. Ausbeute = 2 g.

3. Aus der wasserhaltigen Form beim Liegen an trockener Luft.

0,1200 g gaben 0,0319 Cr_2O_3.
0,1588 g „ 0,0320 NaCl.

Ber. für $Na[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]$		Gef.
Cr	18,17	18,19
Na	8,01	7,93

Lithiumsalz.

Darstellung: 90 g Oxalsäure und 25 g Lithiumbichromat, beide gut gepulvert, werden mit 10 ccm Wasser verrieben, wobei nach 5 Minuten unter Aufblähen heftige Reaktion eintritt. Nach Beendigung derselben erstarrt das Ganze zu einer violetten festen Masse, die aber beim Erkalten rot wird und aus festem, rotem Lithiumsalz besteht. Dasselbe Salz entsteht beim doppelten Umsatz aus Sr- oder Na-Salz mit konz. Lithiumchloridlösung. Es ist fast so schwer löslich wie das Kaliumsalz. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

Rubidiumsalz, $Rb[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 2^1/_2 H_2O$.

Dieses Salz erhält man beim Versetzen der Natriumsalzlösungen mit festem Rubidiumchlorid in Form eines rosafarbigen, schön krystallinischen, schwer löslichen Pulvers.

0,1712 g gaben 0,0338 Cr_2O_3.
0,1093 g „ 0,0216 Cr_2O_3 und 0,0334 RbCl.

	Ber.	Gef.	
Cr	13,19	13,57	13,52
Rb	21,69	21,61	

Caesiumsalz.

Das Salz entsteht durch doppelten Umsatz aus der Natriumsalzlösung mit festem Caesiumchlorid als rosafarbiges schweres Krystallmehl. Aus Mangel an Material wurde es nicht analysiert.

Digitized by Google

Ammoniumsalz, $NH_4[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 3H_2O$.

Das Ammonsalz erhält man aus der gesättigten Natriumsalzlösung durch Zusatz von festem Ammoniumbromid, dagegen nicht mit Ammoniumchlorid. Nach einiger Zeit fällt ein roter krystallinischer Niederschlag des Ammoniumsalzes aus. In Wasser ist das Salz ziemlich löslich.

0,1130 g gaben 0,0253 Cr_2O_3.
0,1122 g „ 0,0251 Cr_2O_3.
0,8226 g „ 0,0411 NH_3, d. h. verbrauchten 4,92 ccm $^n/_1$-H_2SO_4 (Titer: 0,02405 g pro ccm).

	Ber.	Gef.	
Cr	15,47	15,32	15,31
NH_3	5,06	5,00	

Äthylendiaminsalz.

Das Äthylendiaminsalz fällt auf Zusatz von $(CH_2—NH_2)_2.2HCl$, zu den konz. Lösungen des Strontium- oder Natriumsalzes als rosafarbiges, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther unlösliches Krystallmehl aus. Das Salz wurde nicht analysiert.

Calciumsalz, $Ca[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]_2 + 16H_2O$.

Darstellung: 10 g $K_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]$ werden mit 50 ccm Wasser verrieben und unter stetem Umrühren mit konz. Calciumchloridlösung versetzt, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag von $Ca\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]$ ausfällt, der abgenutscht und dreimal mit Wasser gewaschen wird. Das ausgeschiedene Salz verreibt man hierauf mit 10 ccm Wasser und versetzt es mit verdünnter Salzsäure bis alles gelöst ist. Dann fällt man das Calciumsalz durch Zusatz von Salzsäure 1:1 als violettrotes Salz aus, welches nach dem Absaugen viermal mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet wird. Ausbeute 3,2 g. In trocknem Zustande stellt es ein rosarotes Krystallpulver dar, wel-

Digitized by Google

ches leicht in Wasser löslich ist. Mit Kaliumbromid und Lithiumchlorid gibt die Lösung Niederschläge.

0,1572 g gaben 0,0278 Cr_2O_3 und 0,0105 CaO.
0,1542 g „ 0,0103 CaO.

	Ber.	Gef.	
Cr	12,14	12,10	
Ca	4,68	4,77	4,77

Strontiumsalz, $Sr[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]_2 + 1\,H_2O$.

Darstellung: 4,5 g trans-Strontiumhydroxoaquodioxalochromiat werden mit 10 ccm Wasser verrieben und hierauf mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich das Strontiumsalz als violettrotes Pulver ausscheidet. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther getrocknet. Ausbeute 2 g.

Feines rosarotes Krystallmehl, in Wasser sehr leicht löslich. Gibt fast mit allen Salzen ein- und zweiwertiger Metalle durch doppelten Umsatz die entsprechenden Salze.

0,1543 g gaben 0,0374 Cr_2O_3.
0,1559 g „ 0,0243 SrO.

	Ber.	Gef.
Cr	16,41	16,59
Sr	13,08	13,18

Bariumsalz, $Ba[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]_2 + 12\,H_2O$.

Darstellung: 5 g trans-Bariumhydroxoaquodioxalochromiat, in 10 ccm Wasser suspendiert, werden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure verrieben, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 4 g.

Schön krystallisiertes, hellrotes Pulver; gibt beim Erwärmen leicht Wasser ab. Schwer löslich in Wasser. Saure Reaktion. Das Salz ist nicht umkrystallisierbar, denn setzt man eine Lösung dem Verdunsten an einem warmen Ort aus, so krystallisiert ein graugrünes, filziges Salz aus, welches wahrscheinlich der Trioxaloreihe angehört.

0,1121 g gaben 0,0198 Cr_2O_3 und 0,0295 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
Cr	11,80	12,09
Ba	15,92	15,43

Digitized by Google

Silbersalz, $Ag[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 2H_2O$.

Darstellung: 10 g Kaliumhydroxoaquosalz, in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt, werden mit konz. Silbernitratlösung versetzt, wobei ein grünlicher krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht und zweimal mit Wasser gewaschen. Hierauf gibt man so viel verdünnte Salpetersäure zu, bis sich alles gelöst hat, und fällt dann mit stärkerer Salpetersäure das rote Silbersalz aus. Man wäscht es mit Wasser, Alkohol und Äther.

0,1562 g gaben 0,0284 Cr_2O_3 und 0,0564 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cr	12,75	12,44
Ag	26,45	27,17

Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz erhält man durch doppelten Umsatz einer Lösung von 5 g Calciumsalz in 60 ccm Wasser beim Versetzen mit festem Magnesiumchlorid als hellrotes Krystallpulver.

Bleisalz.

Das Bleisalz wird aus dem grünen trans-dihydroxodioxalochromisauren Blei durch Auflösen in stark verdünnter Salpetersäure und nachheriges Ausfällen des roten Salzes mit starker Salpetersäure erhalten.

Zinksalz.

Darstellung: 2,7 g trans-$Zn\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]$, in 5 ccm Wasser gelöst, werden in der gleichen Weise mit Salzsäure behandelt. Hellrotes Pulver. Ausbeute: 2,1 g.

b) cis-Reihe.

Kaliumsalz, $K[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 2H_2O$.

450 g krystallisierte Oxalsäure und 150 g Kaliumbichromat werden pulverisiert und gut gemischt. Dann befeuchtet man die ganze Masse gleichmäßig mit wenig

Digitized by Google

Wasser und überläßt sie sich selber. Nach etwa einer Viertelstunde tritt sehr heftige Reaktion unter Aufblähen und Flüssigwerden ein. Unter stürmischer Kohlendioxyd- und Wasserdampfentwicklung wird das Bichromat reduziert und es entsteht ein dunkler Sirup, der beim Erkalten fest wird.

Man verreibt mit wenig Wasser und saugt ab, wäscht einmal mit Wasser und hierauf mit Alkohol und Äther.

Man kann zur Darstellung auch vom trans-Kaliumsalz ausgehen.

200 g trans-diaquodioxalochromisaures Kali werden in 500 ccm siedendem Wasser gelöst, eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf langsam erkalten gelassen. Es entsteht ein dicker, violetter Krystallbrei, den man absaugt und mit Alkohol und Äther trocknet, eventuell nach vorherigem Verreiben mit etwas Wasser. Ausbeute: 150 g.

Das so gewonnene cis-Kaliumsalz ist ein lilafarbiges, feines Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht mit blauroter dichroitischer Farbe löslich ist. Die Lösung gibt keine doppelten Umsetzungen. Mit Alkali befeuchtet wird das Salz grün. Die wäßrige Lösung ist sauer und entwickelt aus Kaliumcarbonat Kohlendioxyd.

0,1457 g gaben 0,0332 Cr_2O_3 und 0,0336 KCl.
0,1313 g „ 0,0300 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.	
Cr	15,33	15,61	15,70
K	11,53	12,08	

Ammoniumsalz, $(NH_4)[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 2H_2O$.

7 Mol. Oxalsäure, im gleichen Gewicht siedendem Wasser gelöst, werden mit einem Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$, im gleichen Gewicht Wasser gelöst, portionenweise versetzt. Unter heftiger Reaktion wird die Lösung grün. Beim Erkalten scheidet sich ein Krystallpulver ab, das man absaugt. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Verdunsten starke violette Krystallkrusten ab, die man von

Digitized by Google

Zeit zu Zeit abtrennt. Das Ammoniumsalz hat schön violette Farbe und ist in Wasser leicht löslich. Frische Lösungen geben weder mit Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Lithiumchlorid, noch Bariumchlorid Fällungen, dagegen mit Rubidiumbromid und Caesiumchlorid. Lösungen, die zwei Tage gestanden haben, liefern mit Bariumchlorid einen blauen Niederschlag, vermutlich des Trioxalochromiats.

0,1019 g gaben 0,0240 Cr_2O_3.
0,2303 g „ 0,0653 NH_3, d. h. verbrauchten 7,82 ccm $^n/_2$-H_2SO_4 (Tit.: 0,02405 H_2SO_4).

	Ber.	Gef.
Cr	16,35	16,12
NH_3	5,35	5,31

Rubidiumsalz, $Rb[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + {}^1/_2H_2O$.

10 g cis-Ammoniumsalz werden in 40 ccm Wasser gelöst, das Ungelöste abdekantiert und die Lösung mit 5 g Rubidiumbromid versetzt. Beim Reiben mit dem Glasstab entsteht ein violetter Niederschlag des Rubidiumsalzes. Man zieht ihn ab, wäscht ihn zweimal mit Wasser und trocknet mit Alkohol und Äther. Ausbeute: 7 g.

Das Rubidiumsalz stellt ein violettes, ziemlich schwer lösliches Krystallpulver dar.

0,1442 g gaben 0,0311 Cr_2O_3 und 0,0545 Rb_2SO_4.
0,1096 g „ 0,0232 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.	
Cr	14,51	14,77	14,48
Rb	23,84	24,19	

Caesiumsalz.

Zur Darstellung versetzt man eine kalt gesättigte Lösung des Ammoniumsalzes mit festem, fein gepulvertem Caesiumchlorid. Beim Reiben mit dem Spatel fällt ein dunkelviolettes Pulver nieder, welches abgesaugt, einmal mit Wasser gewaschen und hierauf mit Alkohol und Äther getrocknet wird.

Das Salz ist ein dunkelviolettes, feines Krystallmehl,

Digitized by Google

welches in Wasser schwer löslich ist. Aus Mangel an Substanz wurde das Salz nicht analysiert.

V. Dioxalohydroxoaquochromiate, $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2$.

Die Dioxalodiaquochromiate $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]R$ reagieren deutlich sauer. Von den Wasserstoffatomen der an Chrom gebundenen Wassermoleküle müssen somit einzelne Neigung zur elektrolytischen Dissoziation zeigen. Darauf beruht die Fähigkeit der Dioxalodiaquochromiate, basische Salze zu liefern, von denen die einfachsten die Dioxalohydroxoaquochromiate sind.

Zur Darstellung der Dioxalohydroxoaquochromiate können verschiedene Methoden in Anwendung kommen, aber je nach den darzustellenden Salzen eignet sich die eine oder andere Methode besser, und wesentlich verschiedene Methoden müssen häufig gewählt werden, wenn es sich darum handelt, cis- oder trans-Verbindungen darzustellen.

Für die Charakteristik der trans-Verbindungen ist folgendes hervorzuheben. An Salzen konnten dargestellt werden: Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, en, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb und Ag-Salz. Alle diese Salze haben bräunlichrote bis braune Farbe und die meisten sind in festem Zustande vollkommen beständig, besonders wenn sie vollkommen rein sind. Einzelne verändern sich allerdings, so z. B. das Strontiumsalz, und werden grün. In Lösung reagieren die Salze alkalisch und der Farbenton der Lösungen geht bald von braun nach grün über. Man kann sie deshalb nicht umkrystallisieren, dagegen lassen sie sich umfällen. Beim Erwärmen verändern sich die Lösungen sehr rasch und werden grün, auch beim Versetzen der Lösungen mit Alkalicarbonat und Alkalihydroxyd. Beim Behandeln der festen Salze mit wenig verdünnter Mineralsäure werden trans-Dioxalodiaquochromiate zurückgebildet.

Von den cis-Dioxalohydroxoaquochromiaten sind die-

Digitized by Google

jenigen von Kalium, Rubidium, Caesium, Ammonium, Barium und Silber dargestellt worden. Die Farbe der Salze variiert von hellgrün bis dunkelgrün; das Caesiumsalz hat einen blaugrünen Stich. Die Löslichkeit ist sehr verschieden. Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser unter starker Wärmeabsorption; das Barium- und das Silbersalz sind in Wasser unlöslich. In bezug auf die Löslichkeit ergibt sich die Reihenfolge: NH_4, K, Rb, Cs, Ba, Ag.

Mit Mineralsäuren gehen die festen Salze sofort in cis-Dioxalodiaquochromiate über. Die Beständigkeit der Salze ist im Gegensatz zu derjenigen der Isomeren sehr gering. Das Silbersalz hält sich höchstens einen Tag lang unverändert, was sich durch Überschichten mit Salpetersäure, in der es sich mit blaurot-dichroitischer Farbe auflöst, erkennen läßt, denn nach 2—3 Tagen ist dies nicht mehr der Fall. Man kann die Veränderung auch äußerlich beobachten, weil sich die Gefäßwände mit Feuchtigkeit beschlagen, ein Beweis dafür, daß bei der Veränderung Wasser austritt. Ähnliches ist beim Kaliumsalz zu beobachten. Nach 2—3 Wochen wird es feucht, seine Farbe mehr blaugrün, und mit verdünnter Säure entsteht kein violettes Diaquosalz mehr. Löst man das veränderte Salz in Wasser, und versetzt diese Lösung mit Bromnatrium, so scheidet sich der charakteristische Niederschlag des roten Natriumsalzes der Diolreihe aus. Ferner ist zu bemerken, daß das veränderte Salz nicht mehr alkalisch reagiert.

Um den Unterschied zwischen den isomeren Dioxalohydroxoaquochromiaten zu charakterisieren, seien einige wichtige Eigenschaften des Kalium-, Barium- und Silbersalzes zusammengestellt.

trans-Reihe.	*cis-Reihe.*
Kaliumsalz.	
Graubraun; krystallisiert mit 1 H_2O; in Wasser löslich; 3 bis 4 Monate haltbar.	Grün, mit einem Stich ins Blaue; krystallisiert mit 2 H_2O; in Wasser sehr leicht löslich, 2—3 Wochen haltbar.

Digitized by Google

trans-Reihe.	*cis-Reihe.*
Bariumsalz.	
Rosafarbig; krystallisiert mit 6 Mol. Wasser, ist schwerlöslich und bleibt 3—4 Wochen unverändert.	Grün, krystallisiert mit 12 Mol. H_2O, ist in Wasser unlöslich. Hält sich 1—2 Tage.
Silbersalz.	
Braun, krystallisiert mit 1 H_2O, ist in Wasser löslich und hält sich mehr als 6 Monate. Mit Essigsäure überschichtet, wird das Salz rosafarbig.	Hellgrün, krystallisiert mit 1 H_2O, ist unlöslich in Wasser und bleibt 2—3 Tage unverändert. Beim Überschichten mit Essigsäure nimmt es rotblaue Farbe an.

In bezug auf die Darstellungsmethoden ist folgendes zu bemerken. Für die trans-Verbindungen verwendet man mit Vorteil das Kaliumsalz, welches mit verdünnter Kalilauge verrieben wird. Das gebildete Salz wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das so dargestellte Salz hat den Nachteil, sehr bald grün zu werden, wahrscheinlich weil die letzten Reste von Kaliumhydroxyd beim Waschen nicht entfernt werden. Zur Darstellung haltbarer Präparate eignet sich deshalb folgende Methode besser. Man schlämmt das gepulverte trans-Kaliumsalz mit Wasser auf und versetzt das Gemisch mit einem großen Überschuß von festem Kaliumacetat. Das braune Kaliumsalz scheidet sich in guter Ausbeute aus, während die wäßrige Lösung durch die in Freiheit gesetzte Essigsäure stark saure Reaktion annimmt. Der Vorgang ist theoretisch insofern interessant, als das alkalisch reagierende Kaliumsalz aus der sauren Lösung abgeschieden wird. Statt Kaliumacetat kann man auch Formiat, Propionat oder Carbonat verwenden. Letzteres hat den Vorteil, daß das freigewordene Kohlendioxyd entweicht und der Umsatz dadurch ein vollständiger wird. Die Carbonatmethode ist auch auf das Natriumsalz anwendbar.

Die cis-Dioxalohydroxoaquochromiate gewinnt man durch Einwirkung von Alkali auf die cis-Dioxalodiaquo-

Digitized by Google

chromiate. Bei der Einwirkung von Alkali ist ein zu großer Überschuß zu vermeiden, weil sich sonst die leicht löslichen Dioxalodihydroxochromiate bilden. Ferner ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht zu sehr steigt, weil sich dann Diolsalze bilden. Am vorteilhaftesten versetzt man das fein gepulverte Dioxalodiaquochromiat mit der berechneten Menge Alkali in 20 bis 30 prozentiger Lösung. Beim Verreiben setzt sich das grüne Dioxalohydroxoaquochromiat in grobkrystallinischer Form ab.

trans-Dioxalohydroxoaquochromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]R_2$

Kaliumsalz, $K_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 1H_2O$.

Versetzt man eine Suspension von pulverisiertem trans-Kaliumdioxalodiaquochromiat in wenig Wasser mit einem großen Überschuß von festem Kaliumacetat, -formiat, -propionat oder -carbonat, so scheidet sich beim Umrühren das Dioxalohydroxoaquochromiat als graubraunes Pulver ab. Dasselbe ist der Fall beim Versetzen mit verdünnter Kalilauge.

Darstellung: 20 g rotes chromoxalsaures Kali und 30 g Kaliumacetat werden gut gemengt, mit 50 ccm Wasser übergossen, unter stetem Umrühren ganz schwach erwärmt, wobei die Lösung nicht grün werden darf, und dann rasch abgekühlt. Das Dioxalohydroxoaquochromiat scheidet sich in Form eines feinen, graubraunen, krystallinischen Niederschlages ab, den man von unverändertem Diaquochromiat abdekantiert.

Man saugt dann das Salz ab, wäscht es einmal mit Wasser und hierauf tüchtig mit Alkohol, um überschüssiges Acetat zu entfernen, und trocknet es mit Äther. Das Filtrat reagiert sauer. Ausbeute 13,5 g. Es stellt ein graubraunes, fein krystallinisches Salz dar, welches mehrere Monate lang haltbar ist. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; die Lösung ist anfangs

Digitized by Google

braun, wird aber bald grün. Sie reagiert alkalisch. Ist das Salz nicht rein, so wird es auch in fester Form bald grün. Kocht man eine konz. Lösung desselben, so wird sie sofort grün und scheidet ein grünes Salz ab, welches mit Säure das Diaquosalz nicht mehr sofort zurückbildet und in Übereinstimmung mit dem grünen Salz von E. A. Werner folgende Analysenzahlen gibt:

Cr	16,29	K	26,60	C	14,87
	16,22		24,00 (E. A. Werner).		

Mit Natriumbromid entsteht aus der Lösung blaurotes Salz, ein Beweis, daß das Natriumsalz der Diolreihe vorliegt. Frisch bereitete braune Lösungen werden auf Säurezusatz sofort rot, ebenso das feste Salz beim Befeuchten mit verdünnter Säure.

Wäßrige Lösungen geben mit folgenden Salzen Niederschläge: $BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$, $ZnSO_4$, Pb-acetat, RbCl, CsCl.

0,0992 g gaben 0,0214 Cr_2O_3 und 0,0419 KCl.
0,1291 g „ 0,0278 Cr_2O_3 „ 0,0530 KCl.
0,2363 g „ 0,1137 CO_2.
0,1110 g „ 0,0550 CO_2.

	Ber.	Gef.	
Cr	14,48	14,76	14,78
K	21,78	22,15	21,53
C	13,43	13,12	13,52

Natriumsalz, $Na_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 4H_2O$.

20 g fein pulverisiertes, krystallinisches Natriumdioxalodiaquochromiat werden mit 20 ccm verdünnter Natronlauge verrieben. Die rote Farbe geht in eine bräunlichrote über und ein Teil des Salzes geht mit grüner Farbe in Lösung. Man verreibt kräftig mit der Natronlauge und saugt dann rasch von der grünen Flüssigkeit ab, wäscht das abgezogene Salz einmal mit Wasser, dann dreimal mit Alkohol und trocknet es mit Äther. Ausbeute 14 g.

Digitized by Google

Dasselbe Salz entsteht, wenn man zu einer konz. Lösung des Natriumdioxalodiaquochromiats wasserfreie Soda hinzufügt. Das in dieser Weise gebildete Salz ist feinpulverig, rosafarbig mit einem Stich ins bräunliche und leicht in Wasser mit brauner Farbe löslich. Mit Kaliumbromid und Bariumchlorid entstehen Niederschläge der entsprechenden Dioxalohydroxoaquochromiate.

0,1403 g gaben 0,0284 Cr_2O_3 und 0,0419 NaCl.
0,1332 g „ 0,0268 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.	
Cr	13,65	13,86	13,77
Na	12,08	11,75	

Lithiumsalz.

Dieses Salz entsteht beim Befeuchten von trans-Lithiumdioxalodiaquochromiat mit LiOH.

Braunes Salz.

Rubidiumsalz, $Rb_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 1H_2O.$

Das Rubidiumsalz erhält man als dunkelbraune, krystallinische Verbindung beim Verreiben des Rubidiumdiaquochromiats mit Rubidiumhydroxyd. Überschüssige Lauge muß gut mit Alkohol ausgewaschen werden. In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich.

0,1151 g gaben 0,0192 Cr_2O_3 und 0,1538 Rb_2PtCl_6.
0,1755 g „ 0,0305 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.	
Cr	11,50	11,90	11,41
Rb	39,61	39,45	

Caesiumsalz.

Versetzt man eine wäßrige Aufschlämmung von $K_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]$ mit festem Caesiumchlorid, so löst sich zunächst alles auf, dann bildet sich ein dunkelbrauner, schwerer Niederschlag, den man absaugt, wäscht und trocknet. Eine Analyse wurde wegen Mangel an Substsanz nicht vorgenommen.

Digitized by Google

Ammoniumsalz, $(NH_4)_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 2H_2O$.

Festes trans-Ammoniumdioxalodiaquochromiat wird mit verdünntem Ammoniak gut verrieben, wobei ein dunkelbraunes, in Wasser ziemlich leicht lösliches, krystallinisches Salz entsteht, welches auch in gut ausgewaschenem Zustande schon nach wenigen Tagen vergrünt.

0,1372 g gaben 0,0310 Cr_2O_3.
1,1342 g „ 0,1149 NH_3, d. h. verbrauchten 13,75 ccm $^n/_2$-H_2SO_4 (Titer: 0,02405 H_2SO_4.)

	Ber.	Gef.
Cr	15,52	15,48
NH_3	10,14	10,13

Äthylendiaminsalz,

Dieses Salz erhält man aus der wäßrigen Aufschlämmung des Kaliumsalzes durch Zusatz von $(CH_2—NH_2)_2.2HCl$. Beim Verreiben fällt ein dunkelbraunes Salz aus, das in Wasser schwer, in Alkohol und Äther unlöslich ist.

Calciumsalz, $Ca\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 6H_2O$.

10 g Kaliumsalz werden in 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung rasch von ungelösten Teilen abfiltriert, und die dunkel rotbraune Lösung mit konz. Calciumchloridlösung versetzt. Bei stetem Umrühren und Reiben mit dem Glasstab fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der sofort von der grün werdenden Flüssigkeit abgesaugt, zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol und Äther getrocknet wird. Ausbeute 3,5 g.

Dunkelbraunes, krystallinisches Salz, in trockenem Zustande einige Wochen haltbar, dann aber langsam grün werdend. In Wasser ist es mit dunkelbrauner Farbe löslich; die Lösung ist unbeständig.

0,1299 g gaben 0,0239 Cr_2O_3 und 0,0180 CaO.
0,1313 g „ 0,0175 CaO.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.	
Ca	9,75	9,90	9,53
Cr	12,65	12,59	

Strontiumsalz, $Sr\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 6H_2O$.

10 g Kaliumsalz werden mit 10 ccm Wasser verrieben und mit konz. Strontiumnitratlösung versetzt. Der entstandene braune Niederschlag wird abgenutscht, dreimal mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Ausbeute 7 g braunes, krystallinisches Pulver, welches schon nach 2—3 Wochen grün wird. Die dunkelbraune Lösung wird rasch grün.

0,1116 g gaben 0,0188 Cr_2O_3 und 0,0252 SrO.

	Ber.	Gef.
Cr	11,30	11,53
Sr	19,14	19,10

Bariumsalz, $Ba\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 6H_2O$.

Man verreibt 10 g Kaliumsalz mit 10 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit konz. Bariumchloridlösung und saugt den rosafarbigen Niederschlag ab. Das gut mit Wasser gewaschene und mit Alkohol und Äther getrocknete Salz besteht aus rosafarbigen Krystallblättchen, die in Wasser schwer löslich sind. Die Lösung ist braunrot.

0,1170 g gaben 0,0170 Cr_2O_3 und 0,0534 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
Cr	10,23	10,38
Ba	27,03	26,85

Silbersalz, $Ag_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 1H_2O$.

Man schlämmt 10 g Kaliumsalz unter Zusatz von Kaliumdiaquosalz in 100 ccm Wasser auf und versetzt die Aufschlämmung mit konz. Silbernitratlösung. Beim längeren Umrühren fällt ein brauner Niederschlag aus, der abgesaugt, viermal mit Wasser gewaschen und mit

Digitized by Google

Alkohol und Äther getrocknet wird. Braunes, unbegrenzt lange haltbares Salz.

0,1914 g gaben 0,0290 Cr_2O_3 und 0,1118 g AgCl.

	Ber.	Gef.
Cr	10,47	10,37
Ag	43,43	43,89

Zinksalz.

10 g Kaliumhydroxosalz, mit 50 ccm Wasser verrieben und mit festem Zinksulfat versetzt, gibt einen rosafarbigen Niederschlag. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit Alkohol und Äther beträgt die Ausbeute etwa 5,3 g. Nach einem halben Jahr hatte sich das Salz nach grau verfärbt. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

cis-Dioxalohydroxoaquochromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]R_2$.

Kaliumsalz, $K_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 2H_2O$.

100 g fein pulverisiertes cis-Kaliumdioxalodiaquochromiat werden mit 50 ccm Wasser zu einem Brei verrieben und mit 22 ccm 50 prozentiger Kalilauge versetzt, wobei alles mit grüner Farbe in Lösung geht. Nach kurzer Zeit scheiden sich grüne, kleine Krystalle aus, bis das Ganze fest oder dickflüssig geworden ist. Man verreibt die erstarrte Masse mit Alkohol, saugt die Krystalle ab, wäscht sie tüchtig mit Alkohol und trocknet sie mit Äther. Ausbeute quantitativ. Das Salz ist grün mit einem Stich ins bräunliche. In Wasser löst es sich leicht zu einer dunkelgrünen Lösung, welche einen Stich ins braune zeigt. Die Lösungen sind unbeständig. Auch das feste Salz hat nach etwa 4 Wochen eine blaugrüne Farbe angenommen; dabei findet Wasserabscheidung statt, denn das Salz wird feucht. Daß eine tiefgehende Veränderung stattgefunden hat, ergibt sich daraus, daß das veränderte Salz mit verdünnten Säuren kein Dioxalo-

Digitized by Google

diaquochromiat mehr bildet. Frische Lösungen des unveränderten Salzes geben hellgrüne Niederschläge mit Bariumchlorid, Caesiumchlorid und Silbernitrat.

0,1290 g gaben 0,0262 Cr_2O_3 und 0,0495 KCl.
0,1043 g „ 0,0214 Cr_2O_3 „ 0,0416 KCl.

	Ber.	Gef.	
Cr	13,79	13,90	14,04
K	20,73	20,12	20,92

Rubidiumsalz, $Rb_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]$.

Das Rubidiumsalz erhält man durch Befeuchten von cis-Rubidiumdioxalodiaquochromiat mit Rubidiumhydroxyd oder auch durch doppelten Umsatz von Ammoniumdioxalohydroxoaquochromiat mit Rubidiumchlorid als grünes, ziemlich schwer lösliches Salz, welches mit verdünnter Säure sofort violett wird.

0,1419 g gaben 0,0263 Cr_2O_3 und 0,0891 Rb_2SO_4.
0,1225 g „ 0,0229 Cr_2O_3 „ 0,0768 Rb_2SO_4.

	Ber.	Gef.	
Cr	11,99	12,69	12,79
Rb	40,06	40,22	40,15

Caesiumsalz.

Das Caesiumsalz fällt als blaugrünes Pulver beim Versetzen von konz. Ammoniumhydroxosalzlösung mit festem Caesiumchlorid aus. Beim Befeuchten mit Säure bildet es sofort das violette Dioxalodiaquochromiat. Es wurde nicht analysiert.

Ammoniumsalz, $(NH_4)_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 1H_2O$.

Man verreibt 75 g feinst pulverisiertes violettes Ammoniumdioxalodiaquochromiat mit 22,5 ccm konz. Ammoniak (19 Proz.), wobei zuerst eine dunkelgrüne Flüssigkeit entsteht, die aber sofort dickflüssig wird und zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man setzt in kleinen Portionen 200 ccm Alkohol zu und verreibt jedesmal gut.

Digitized by Google

Dann saugt man ab, wäscht mit Alkohol und trocknet mit Äther. Ausbeute 76 g. Das Salz bildet ein dunkelgrünes, grob krystallinisches Pulver, welches in trocknem Zustande (2—3 Wochen) gut haltbar ist. Durch verdünnte Säure wird es sofort in schön krystallisiertes violettes Diaquosalz übergeführt. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung hat dunkelgrüne Farbe mit bräunlichem Stich. Mit Kaliumbromid entsteht keine Fällung, dagegen mit Rubidiumbromid, Caesiumchlorid, Bariumchlorid, Silbernitrat. Versetzt man die Lösung mit Natriumjodid, so entsteht unter Erwärmung das Diolsalz; auch die Lösung für sich geht nach etwa $^1/_2$ Stunde in das Diolsalz über.

0,1752 g gaben 0,0425 Cr_2O_3.
0,1344 g „ 0,0325 Cr_2O_3.
1,0869 g „ 0,1196 NH_3, d. h. verbrauchten 14,31 $^n/_2$-H_2SO_4 (Tit.: 0,02405 H_2SO_4).

	Ber.	Gef.	
Cr	16,40	16,60	16,55
NH_3	10,73	11,00	

Bariumsalz, $Ba\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 13\,H_2O$.

Das Bariumsalz erhält man aus der Lösung von 5 g des Kaliumsalzes in 5 ccm Wasser beim Versetzen mit Bariumchlorid und kräftigem Verreiben. Der hellgrüne Niederschlag wird abgesaugt, viermal mit Wasser gewaschen und auf Tonplatten aufgetragen. Man trocknet nicht mit Alkohol und Äther, um den Übergang in das Diolsalz zu verzögern. Das hellgrüne Salz ist unlöslich in Wasser und sehr unbeständig; in frischem Zustande löst es sich in verdünnter Salpetersäure sofort auf. Mit Essigsäure (und Bariumacetat) entsteht das lilafarbene Dioxalo-1-acetato-2-aquochromiat.

0,1508 g gaben 0,0190 Cr_2O_3 und 0,0537 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
Ba	21,69	20,96
Cr	8,20	8,62

Digitized by Google

Calciumsalz.

Dieses Salz gewinnt man analog wie das Bariumsalz; es ist sehr unbeständig.

Silbersalz, $Ag_3\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right] + 1H_2O$.

Eine gesättigte Lösung des Ammonsalzes wird mit Silbernitratlösung versetzt, worauf das Silbersalz sofort ausfällt. Es ist ein hellgrünes, fast unlösliches Salz, welches sich in verdünnter Salpetersäure sofort mit blauroter Farbe auflöst. Schon nach 2 Tagen ist es unter Wasserabscheidung in das Diolsalz übergegangen, das sich nicht mehr in Salpetersäure löst, sondern damit einen blauen Niederschlag gibt. Mit Eisessig und Wasser entsteht aus dem Dioxalohydroxoaquochromiat hellblaues cis-Dioxaloacetatoaquochromiat.

0,1788 g gaben 0,1041 AgCl.

	Ber.	Gef.
Ag	43,89	43,81

VI. Dioxalodihydroxochromiate, $[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2]R_3$.

Behandelt man die Dioxalohydroxoaquochromiate mit Alkali, so gehen sie in die Dioxalodihydroxochromiate über:

$$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]R_3 + ROH = \left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]R_3 + H_2O.$$

Diese bestehen ebenfalls in zwei geometrisch-isomeren Reihen. Der Unterschied in den Eigenschaften der raumisomeren Salze ist aber weniger ausgeprägt. Die bis jetzt dargestellten Salze sind alle hellgrün bis bläulich, und zwar kommen die verschiedenen Farbentöne in beiden stereoisomeren Reihen vor, so daß man aus der Farbe nicht auf die Konfiguration schließen kann. Für die Konfigurationszuweisung ist deshalb hauptsächlich die Entstehungsweise und der Übergang in die zugehörigen Dioxalodiaquochromiate maßgebend.

Das Silbersalz ist in den beiden geometrisch-isomeren

Digitized by Google

Formen erhalten worden; die beiden Isomeren unterscheiden sich wie folgende Zusammenstellung zeigt.

trans-Salz.	*cis-Salz.*
graugrün, krystallisiert mit 1 H_2O, wird durch Essigsäure rot und gibt mit Salpetersäure rotes trans-Diaquochromiat. Das Salz blieb während 6 Monaten unverändert.	hellgrün, krystallisiert mit 4 H_2O, durch Essigsäure wird es blau und mit Salpetersäure gibt es eine blaurote Lösung. Das Salz hält sich nur während 2—3 Tagen unverändert.

Unter günstigen Umständen kann man beim Behandeln der Dioxalodihydroxochromiate mit Säuren auch die Dioxalohydroxoaquochromiate beobachten; dies ist z. B. beim trans-dioxalodihydroxochromisauren Kalium der Fall. Mit etwas Essigsäureanhydrid befeuchtet und dann mit einigen Tropfen Wasser verrieben, bilden die Dioxalodihydroxochromiate die zugehörigen Diacetatosalze, welche in der trans-Reihe rosa, in der cis-Reihe blau sind. Durch diese Reaktion lassen sich die Raumisomeren am besten unterscheiden.

Von der trans-Reihe sind das Kalium- und das Silbersalz dargestellt worden, das Kaliumsalz durch Einwirkung von konz. Kaliumhydroxyd auf das trans-Dioxalohydroxoaquochromiat des Kaliums. Interessant ist die Bildung des Silbersalzes. Gibt man nämlich eine konz. Silbernitratlösung zu einer Lösung von trans-dioxalohydroxoaquochromisaurem Kalium, so fällt das graugrüne Silbersalz der Dioxalodihydroxochromisäure aus, während die überstehende Flüssigkeit rot wird und saure Reaktion zeigt. Läßt man nun das Ganze stehen, so geht das grüne Dixoalodihydroxosalz langsam in das braune Dioxalohydroxoaquosalz über. Die Bildung des Dioxalohydroxoaquochromiats erfolgt somit nach folgender Gleichung:

$$2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]K_2 + 4AgNO_3 = \left[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2\right]Ag_2 + \left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OH_2\end{matrix}\right]Ag + 4KNO_3.$$

Digitized by Google

Auch beim längeren Stehen von trans-Silberdioxalohydroxoaquochromiat mit Wasser entsteht langsam Dioxalodihydroxochromiat.

Von der cis-Reihe konnten keine Alkalisalze erhalten werden, wahrscheinlich weil dieselben zu leicht löslich sind. Dagegen konnten das Calcium- und das Silbersalz gewonnen werden. Die frisch dargestellten Salze lösen sich in verdünnten Säuren zu klaren blauroten dichroitischen Lösungen auf. Das trockne Silbersalz verpufft beim Erhitzen. Das Calciumsalz zeichnet sich durch seinen hohen Wassergehalt ($14H_2O$) aus, von dem in der Wärme leicht ein Teil abgegeben wird.

trans-Dioxalodihydroxochromiate, $[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2]R_3$.

Kaliumsalz, $K_3[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2] + 6H_2O$.

Frisch dargestelltes trans-dioxalohydroxoaquochromisaures Kalium wird in fester Form mit konz. Kalilauge befeuchtet, wobei Lauge zugegeben wird, bis die Substanz gleichmäßig blau geworden ist. Bei einem Überschuß von Lauge geht die Farbe in grün über; das Ganze wird flüssig und die Substanz zersetzt sich unter Abscheidung von $Cr(OH)_3$ und $K_2C_2O_4$. Bei der Reaktion wird ziemlich viel Wärme entwickelt. Man saugt das gebildete Salz rasch ab, wäscht den Überschuß von Kalilauge gründlich mit Alkohol aus und trocknet mit Äther. Das dioxalodihydroxochromisaure Kalium ist von hellblauer Farbe und gibt beim Erwärmen leicht Wasser ab unter Grünfärbung. Das Salz ist nur in fester Form faßbar, denn die Lösung wird sofort grün und scheidet $Cr(OH)_3$ ab. Auch das feste Salz ist nur wenige Stunden beständig, dann wird es grün. Frisch bereitetes Salz gibt mit verdünnter Salzsäure befeuchtet rotes trans-Dioxalodiaquochromiat, wobei als Zwischenstufe das Dioxalohydroxoaquochromiat gebildet wird. Das einige Stunden aufbewahrte Salz zeigt diese Reaktion nicht mehr, sondern gibt mit Salzsäure eine grüne Lösung.

Digitized by Google

0,2110 g gaben 0,0338 Cr_2O_3 und 0,1002 KCl.
0,1177 g „ 0,0193 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.
Cr	10,67	10,96
K	24,07	24,00

Silbersalz, $Ag_3[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2] + 2H_2O$.

Versetzt man eine Aufschlämmung von 10 g Kaliumdioxalohydroxoaquochromiat in 150 ccm Wasser mit Silbernitratlösung, so wird ein graugrünliches Salz ausgefällt und die Lösung nimmt rote Farbe an. Man saugt das Salz ab, wäscht es mit Wasser und trocknet mit Alkohol und Äther. Dasselbe Salz entsteht, wenn man braunes dioxalohydroxoaquochromisaures Silber mit Wasser stehen läßt, wobei das Wasser eine schwach rote Farbe annimmt. Befeuchtet man das feste Salz mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht rotes transdioxalodiaquochromisaures Silber.

0,2269 g gaben 0,1542 AgCl und 0,0300 Cr_2O_3.
0,1429 g „ 0,0188 Cr_2O_3.
0,2340 g „ 0,1614 AgCl.

	Ber.	Gef.	
Cr	8,37	9,05	9,00
Ag	52,06	51,16	51,91

Trocken erhitzt verpufft das Salz. Es bleibt ein schwarzer, pulveriger Rückstand zurück, der, mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, grünes Cr_2O_3 zurückläßt.

Bleisalz.

Versetzt man eine Lösung von 5 g trans-dioxalohydroxoaquochromisaurem Kalium in 100 ccm Wasser mit festem Bleiacetat, so entsteht ein hellgrüner Niederschlag des trans-Dioxalodihydroxochromiats, der abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird. Das Filtrat zeigt rote Farbe und reagiert sauer. Ausbeute 5,5 g. Beim Befeuchten mit verdünnter Salpetersäure erhält man rotes Diaquochromiat. Das Salz wurde nicht analysiert.

Digitized by Google

cis-Dioxalodihydroxochromiate, $[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2]R_3$.

Calciumsalz, $Ca_3[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2]_2 + 14H_2O$.

10 g violettes dioxalodiaquochromisaures Ammon werden mit 10 ccm konz. Ammoniak verrieben und mit 10 g gepulvertem $CaCl_2 + 6aq.$ versetzt. Es entsteht eine dunkelgrüne, fast trockne Masse, welche man mit 50 ccm Wasser verreibt und absaugt. Hierauf verreibt man nochmals mit 50 ccm Wasser und saugt ab, und wiederholt diese Operation zehnmal, um das Ammoniak, welches hartnäckig zurückbehalten wird, zu entfernen. Dann wird mit Alkohol und Äther getrocknet. Hellblaugrünes Salz, welches sich in frischem Zustande sofort in Salpetersäure mit blauroter Farbe löst. Mit starker Essigsäure entsteht ein sehr hygroskopisches, dunkelblaues Salz.

0,1662 g gaben 0,0278 Cr_2O_3.
0,1010 g „ 0,0173 Cr_2O_3 und 0,0194 CaO.

	Ber.	Gef.	
Cr	11,58	11,75	11,45
Ca	13,39	18,73	

Silbersalz, $Ag_3[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2] + 4H_2O$.

Man behandelt 10 g violettes dioxalodiaquochromisaures Ammon mit 10 ccm konz. Ammoniak, gibt konz. Silbernitratlösung hinzu und verreibt das Ganze. Hierauf verdünnt man mit 50 ccm Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn viermal mit Wasser und trocknet ihn mit Alkohol und Äther. Hellgrünes Salz, welches in frisch bereitetem Zustande in verdünnter Salpetersäure mit blauroter Farbe löslich ist. Mit Eisessig und Wasser behandelt, geht es in blaues Diacetatosalz über.

Das Salz ist sehr unbeständig, denn nach kurzer Zeit ist es in Salpetersäure nicht mehr löslich.

0,1840 g gaben 0,0208 Cr_2O_3 und 0,1201 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cr	7,91	8,20
Ag	49,20	49,18

Digitized by Google

VII. Dioxaloacetatoaquochromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OH_2\end{matrix}\right]R_2$.

Diese Salze werden aus den Dioxalohydroxoaquochromiaten durch Behandeln mit Eisessig und Wasser gewonnen. Sie sind nur in festem Zustande beständig, indem sie durch Wasser schon in der Kälte zerlegt werden. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure tritt der Geruch nach Essigsäure auf. Das Bariumsalz ist in den beiden geometrisch isomeren Formen erhalten worden. Es sind rotlilafarbige Salze, die äußerlich nicht voneinander zu unterscheiden sind. Auch der Krystallwassergehalt ($7H_2O$) ist derselbe. Dagegen kann man sie auf Grund folgender Reaktion leicht voneinander unterscheiden.

trans-Reihe.	*cis-Reihe.*
Nimmt mit Ammoniak eine graubraune Farbe an. Mit Essigsäure entsteht ein rosafarbiges festes Salz.	Ammoniak verwandelt das Salz in ein hellgrünes. Essigsäure löst es zu einer blauvioletten Lösung auf.

Während von der cis-Reihe bis jetzt nur das Bariumsalz dargestellt worden ist, sind von der trans-Reihe auch das Natrium- und das Silbersalz erhalten worden.

trans-Dioxaloacetatoaquochromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCO.CH_3\end{matrix}\right]R_2$.

Natriumsalz.

Man erhält das Natriumsalz durch Befeuchten von trans-Natriumdioxalohydroxoaquochromiat mit Eisessig und nachherige Zugabe von wenig Wasser, wobei das rosafarbige Salz in ein lilafarbiges übergeht. Man wäscht dieses zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol und trocknet es mit Äther. Das Salz ist in festem Zustande ziemlich beständig, zerfällt aber beim Lösen in Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt starker Essigsäuregeruch auf. Eine Analyse wurde nicht vorgenommen.

Digitized by Google

Bariumsalz, $Ba\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCO.CH_3\end{matrix}\right] + 7H_2O.$

Man verreibt 10 g trans-$Na_3[(C_2O_4)_2Cr(O.COCH_3)_2]$ mit 30 ccm Eisessig und fügt unter stetem Verreiben eine Lösung von 25 g Bariumacetat in 50 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, die man vom ungelösten Acetat abfiltriert hat, hinzu. Das entstandene rosafarbige Salz wird abgenutscht, mit verdünntem Eisessig (1 : 1) gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

$$Na_3[(C_2O_4)_2Cr(OCOCH_3)_2] + H_2O + Ba(OCOCH_3)_2 = 3\,NaOCOCH_3 + Ba\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OH_2\end{matrix}\right].$$

Eine andere Methode ist die folgende:

10 ccm einer kalt gesättigten Bariumacetatlösung in Wasser werden mit 40 ccm Eisessig versetzt und mit trans-Natriumdiacetatosalz verrieben. Das entstandene Salz wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Dasselbe Salz erhält man auch nach der beim Natriumsalz beschriebenen Methode. Rosafarbiges Salz, das in festem Zustande sehr beständig ist. Mit Wasser zerfällt es in essigsaures Barium und trans-Dioxalodiaquochromiat. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht Essigsäuregeruch.

0,1319 g gaben 0,0179 Cr_2O_3 und 0,0533 $BaSO_4$.
0,1200 g „ 0,0176 Cr_2O_3 „ 0,0485 $BaSO_4$.
0,1239 g „ 0,0599 CO_2 „ 0,0351 H_2O.

	Ber.	Gef.	
Cr	9,20	9,29	9,46
Ba	24,17	23,78	23,78
C	12,67	13,18	
H	3,34	3,17	

Silbersalz, $Ag_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCOCH_3\end{matrix}\right] + 3H_2O.$

Das Silbersalz erhält man durch Befeuchten des braunen Silberdioxalohydroxoaquochromiats mit Eisessig und Zugabe von wenig Wasser als rosafarbiges Salz, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure entwickelt.

Digitized by Google

0,1989 g gaben 0,0268 Cr_2O_3 und 0,1008 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cr	9,05	9,01
Ag	37,54	37,76

cis-Dioxaloacetatoaquochromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_2$.

Bariumsalz, $Ba\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\OCOCH_3\end{matrix}\right] + 7H_2O$.

10 g cis-Kaliumdioxalohydroxoaquochromiat werden mit 10 ccm Wasser verrieben und mit 15 ccm kalt gesättigter Bariumchloridlösung versetzt. Nach einigem Reiben scheidet sich das hellgrüne Bariumdioxalohydroxoaquochromiat aus, welches abgesaugt und dreimal mit Wasser gewaschen wird. Dann behandelt man das noch feuchte Produkt mit 1:1 verdünntem Eisessig, zieht das gebildete rosafarbige Salz ab, wäscht es dreimal mit Wasser und trocknet mit Alkohol und Äther. Ausbeute 7 g.

Dieses Bariumsalz ist eine lilafarbige, klein krystallinische Verbindung, etwas dunkler als das trans-Salz. Beim Befeuchten mit Ammoniak wird es hellgrün und dieses Produkt mit Essigsäure blauviolett.

0,1584 g gaben 0,0217 Cr_2O_3 und 0,0630 $BaSO_4$.
0,1762 g „ 0,0248 Cr_2O_3 „ 0,0706 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.	
Cr	9,20	9,37	9,61
Ba	24,17	23,40	23,58

Silbersalz.

Das Silbersalz erhält man aus Silberdioxalohydroxoaquochromiat beim Behandeln mit Essigsäure und Wasser. Es ist ein hellblaues Salz.

VIII. Dioxalodiacetatochromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}\right]R_3$.

Die Dioxalodiacetatochromiate können entweder aus den Dioxalodihydroxochromiaten durch Einwirkung von

Digitized by Google

Eisessig und Wasser oder aus den Dioxalodiaquochromiaten durch Umsatz mit einem großen Überschuß von Acetaten erhalten werden. Das Silbersalz ist in den beiden geometrisch-isomeren Formen erhalten worden. Die beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich in der Farbe; das trans-Salz ist rosafarbig, das cis-Salz graublau.

trans-Dioxalodiacetatochromiate, $[(C_2O_4)_2Cr(OCOCH_3)_2]R_3$.

Natriumsalz, $Na_3[(C_2O_4)_2Cr(OCOCH_3)_2] + 4H_2O$.

10 g trans-Natriumdioxalodiaquochromiat werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung mit 80 g gepulvertem Natriumacetat versetzt. Beim Umrühren entsteht ein hellroter, feiner Niederschlag, der vom ungelösten Acetat abdekantiert, dann abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 12 g.

$$Na[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2] + 2\,NaOCOCH_3 = 2\,H_2O + Na_3[(C_2O_4)_2Cr(OCOCH_3)_2].$$

Das so erhaltene Salz ist ein rosarotes Pulver, welches durch Wasser sofort in trans-Dioxalodiaquochromiat und Acetat zerlegt wird, wobei ersteres aus konz. Lösungen sofort auskrystallisiert. In trocknem Zustande ist das Salz sehr beständig, beim Kochen mit Oxalsäure tritt Essigsäuregeruch auf. Versetzt man die frisch bereitete Lösung mit Kaliumsalzen (Bromid, Jodid oder Acetat), so entsteht ein brauner Niederschlag von trans-Dioxalohydroxoaquochromiat. Silbernitrat und Calciumchlorid geben Niederschläge derselben Salzreihe. Dagegen erhält man mit Lithiumchlorid hellrotes trans-Dioxalodiaquochromiat und mit Bariumchlorid, Magnesiumchlorid die entsprechenden trans-Dioxalodiaquochromiate. Ammoniumchlorid, Strontiumnitrat und Zinksulfat geben keine Fällungen. Mit einem Überschuß von Bariumacetat in essigsaurer Lösung erhält man das schon erwähnte trans-Bariumdioxaloacetatoaquochromiat.

0,1280 g gaben 0,0197 Cr_2O_3 und 0,0468 NaCl.
0,1346 g „ 0,0490 NaCl.

	Ber.	Gef.	
Cr	10,68	10,53	
Na	14,17	14,38	14,32

Digitized by Google

Silbersalz, $Ag_3[(C_2O_4)_2Cr(OCOCH_3)_2] + 6H_2O$.

Das Silbersalz erhält man als hell rosafarbiges Krystallpulver beim Befeuchten von Silberdiaquodihydroxochromiat mit Eisessig und nachherigem Hinzufügen von etwas Wasser.

0,2008 gaben 0,0199 Cr_2O_3 und 0,110 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cr	6,67	6,78
Ag	41,62	41,61

cis-Dioxalodiacetatochromiate.

Silbersalz, $Ag_3[(C_2O_4)_2Cr(OCOCH_3)_2] + 5H_2O$.

Dieses Salz wird aus dem grünen cis-Silberdioxalodihydroxochromiat durch Befeuchten mit Eisessig und Zusatz von wenig Wasser dargestellt, wobei Farbenänderung in Blau eintritt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Essigsäuregeruch auf.

0,1747 g gaben 0,0992 AgCl und 0,0177 Cr_2O_3.

	Ber.	Gef.
Cr	6,85	6,95
Ag	42,65	42,75

IX. Über die Einwirkung von Glykokoll auf rotes dioxalodiaquochromisaures Kalium.

Kaliumsalz, $K_2\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}NH_2—CH_2\\ |\\ O—CO\end{matrix}\right] + 1^1/_2H_2O$.

10 g rotes chromoxalsaures Kali, in 50 ccm siedendem Wasser gelöst, werden mit 10 g Glykokoll versetzt und das Gemisch während 20 Minuten gekocht. Hierauf setzt man Kaliumcarbonatlösung im Überschuß zu und gießt das Reaktionsprodukt unter stetem Umrühren in 400 ccm Methylalkohol. Das ausgeschiedene lilafarbige Salz wird abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und zur weiteren Reinigung nochmals in 20 ccm Wasser gelöst und durch Eingießen dieser Lösung in 200 ccm Methylalkohol wieder ausgefällt. Das körnig ausgeschiedene Salz wird abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen

Digitized by Google

und im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 14 g. Das Salz ist ein lilafarbiges, stark hygroskopisches Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Konz. Lösungen geben, mit festem Bariumchlorid versetzt, einen dunkellilafarbigen Niederschlag.

0,1095 g gaben 0,0198 Cr_2O_3 und 0,0406 KCl.
0,2523 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 24° und 727 mm Druck.
0,2580 g „ 8,4 ccm „ „ 21° „ 726 mm „ .

	Ber.	Gef.	
Cr	12,76	12,66	
K	19,21	19,44	
N	3,45	3,51	3,52

Bariumsalz, $Ba\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}NH_2—CH_2\\ |\\ O—CO\end{matrix}\right] + 5H_2O.$

Eine konz. Lösung des Kaliumsalzes wird mit fein pulverisiertem Bariumchlorid versetzt. Es scheidet sich ein dunkellilafarbiger, schwerer Niederschlag aus, den man absaugt, in Wasser suspendiert und nochmals absaugt, hierauf mehrmals mit Wasser wäscht und dann im Exsiccator über Chlorcalcium trocknet. Das so dargestellte Bariumsalz ist schwer löslich und nicht hygroskopisch.

0,1368 g gaben 0,0196 Cr_2O_3 und 0,0598 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
Cr	9,82	9,80
Ba	25,95	25,72

Kaliumsalz, $K\left[C_2O_4.Cr\left(\begin{matrix}NH_2—CH_2\\ |\\ O—CO\end{matrix}\right)_2\right] + 1H_2O.$

5 g rotes chromoxalsaures Kalium und 10 g Glykokoll werden in 20 ccm Wasser gelöst, und die nach dem Erhitzen bis zum Sieden grün gewordene Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, wobei die Farbe in blaurot übergeht. Man setzt Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Hierauf erhitzt man die blaurote Lösung während 2 Stunden auf dem Wasserbad, wobei das verdampfte

Digitized by Google

Wasser immer wieder ersetzt wird, und zum Schluß noch während einer Viertelstunde über kleiner freier Flamme. Nach dem Erkalten filtriert man vom ausgeschiedenen Glykokoll ab, läßt dann noch einige Tage stehen und entfernt das auskrystallisierte weiße Salz. Zuletzt fällt ein rotes Pulver aus, welches Diglykokollsalz ist. Zur Reinigung wird es in Wasser suspendiert und von den größeren Kaliumoxalat- und Glykokollkörnern abdekantiert. Ausbeute 0,5 g. Das Salz ist ein rotes Pulver mit bläulichem Stich, welches in Wasser etwas löslich ist.

0,1124 g gaben 0,0250 Cr_2O_3 und 0,0242 KCl.
0,1163 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 20° u. 727 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	15,06	15,22
K	11,32	11,29
N	8,12	8,23

X. Tetraoxalodioldichromiate, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_4$.

Auf die Tetraoxalodioldichromiate soll im folgenden nur kurz eingegangen werden. Diese Salze bilden sich sehr leicht aus den cis-Dioxalohydroxoaquochromiaten durch Wasseraustritt, häufig aber auch durch intramolekulare Umlagerung und Wasseraustritt aus den trans-Dioxalohydroxoaquochromiaten. In der Farbe sind die Salze der Diolreihe sehr verschieden, weil sie durch starken Dichroismus ausgezeichnet sind. Das Ammonsalz ist rein grün, das Kaliumsalz grünblau und das Natriumsalz lilarot. Die wäßrige Lösung der Diolsalze reagiert neutral.

Ammoniumsalz, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right](NH_4)_4 + 6H_2O$.

70 g cis-Ammonsalz $[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2](NH_4) + 2H_2O$ werden fein verrieben, mit 10 ccm gewöhnlichem Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die zunächst entstandene grüne Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt wird. Zur Reinigung

Digitized by Google

wird das Salz aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält dabei schöne, tiefgrüne, tafelige Krystalle, die vielfach verwachsen sind. In Wasser ist das Salz mit grüner Farbe leicht löslich; die Lösung reagiert neutral.

0,2330 g gaben 0,0525 Cr_2O_3.
0,1376 g „ 0,0320 Cr_2O_3.
0,2160 g „ 0,0504 Cr_2O_3.
0,1884 g „ 0,0430 Cr_2O_3.
0,2004 g „ 0,0470 Cr_2O_3.

Der Stickstoff wurde als Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge maßanalytisch bestimmt.

0,5019 g neutralisieren 30,0 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure.
0,3420 g „ 20,5 ccm $^n/_{10}$- „ .
0,5422 g „ 32,0 ccm $^n/_{10}$- „ .
0,7035 g „ 41,5 ccm $^n/_{10}$- „ .

	Ber.	Gef.				
Cr	15,60	15,64	15,43	15,96	15,92	15,94
N	8,36	8,27	8,26	8,58	9,39	

Verreibt man die konzentrierte wäßrige Lösung des grünen Ammoniumsalzes mit Natriumbromid, so erhält man einen rotvioletten krystallinischen Niederschlag des Natriumsalzes. Die verschiedene Farbe des Natriumsalzes beruht auf Dichroismus.

Natriumsalz, $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]Na_4 + 4H_2O$.

Zur Darstellung des Natriumsalzes geht man vom Ammonsalz aus. Wird eine Lösung des letzteren mit festem Natriumbromid versetzt, so scheidet sich sehr bald ein rötlichlilafarbiges Salz aus, welches durch Auflösen in Wasser und nochmaliges Fällen mit Bromnatrium rein erhalten wird. Dieses Salz ist für die Diolreihe sehr charakteristisch und eignet sich sehr gut, um diese zu erkennen, da es sich leicht abscheiden läßt. Die rötliche Farbe des Salzes beruht auf Dichroismus, denn in Wasser löst es sich leicht mit intensiv grüner Farbe auf.

Überschichtet man das rote Natriumsalz mit einer

Digitized by Google

ungenügenden Menge Wasser, so löst sich ein Teil desselben mit grüner Farbe auf. Der ungelöste Rückstand nimmt eine graublaue Farbe an und wird grobkrystallinisch, wahrscheinlich infolge der Bildung eines höheren Hydrats. Bleibt dieses graublaue Salz aber an der Luft liegen, so nimmt es nach und nach die lilarote Farbe wieder an.

Bei 105° zeigt das Salz nur einen geringen Gewichtsverlust. Bei allmählicher Temperatursteigerung auf 160° kann man etwa 10 Proz. Wasser austreiben. Das Salz verliert dabei seine violette Farbe und wird grün. Eine tiefere Veränderung hat dabei jedoch nicht stattgefunden, denn löst man es in wenig Wasser, so gibt die grüne Lösung mit Natriumbromid wieder das lilafarbige Salz.

0,2024 g gaben 0,0479 Cr_2O_3 und 0,0855 Na_2SO_4.
0,2344 g „ 0,0536 Cr_2O_3 „ 0,0982 Na_2SO_4.
0,2274 g verloren bei 150° 0,0231 H_2O.

	Ber.	Gef.	
Cr	15,9	15,9	15,7
Na	14,05	13,7	13,6
H_2O	11,00	10,1	

Das Natriumsalz ist auch aus dem Bariumsalz durch Umsatz mit Ammoniumsulfat und Fällung der Lösung mit Natriumbromid erhalten worden. Die eingehende Beschreibung dieses Bariumsalzes und anderer Salze der Diolreihe soll aber erst in einer späteren Mitteilung im Anschluß an die Beschreibung anderer Oxalochromiate erfolgen.

Bei den Vorarbeiten für die Untersuchung der stereoisomeren Dioxalodiaquochromiaten haben sich die Herren Dr. F. Klaus und Dr. J. Lifschitz beteiligt, denen ich für ihre rege Mithilfe meinen besten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Über Physostigmin;

von *Fritz Straus*.

[2. Vorläufige Mitteilung.][1])

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.)

(Eingelaufen am 31. Juli 1914.)

Da äußere Verhältnisse vermutlich eine längere Unterbrechung meiner Arbeiten verursachen dürften, seien in Kürze die inzwischen erhaltenen Resultate mitgeteilt, welche die erste Mitteilung teilweise ergänzen, teilweise aber zu berichtigen vermögen.

Dort war als Abbauprodukt des Alkaloids ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO$ beschrieben, der wegen seiner ausgesprochenen Phenolnatur als „Physostigmol" bezeichnet wurde. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß diese Formel unrichtig ist und durch $C_{10}H_{11}NO$ ersetzt werden muß. Der Irrtum wurde ermöglicht durch eine mir in dieser hartnäckigen Form noch nicht begegnete Fähigkeit des Physostigmols, Lösungsmittel, selbst Äther und Petroläther, mit beispielloser Hartnäckigkeit festzuhalten; es ist notwendig, die Präparate im Vakuum zu schmelzen oder überhaupt sie mit Lösungsmitteln nicht in Berührung zu bringen und sie durch Sublimation im absoluten Vakuum zu reinigen. Aufmerksam wurden wir auf den Irrtum durch die Zusammensetzung des unten erwähnten Methyläthers und durch einen stets etwas zu hohen Wasserstoffgehalt — für die Formel $C_{11}H_{11}NO$ — der aus Benzol umkrystallisierten Präparate. Die Formel $C_{11}H_{11}NO$, für die auch später noch gelegentlich stimmende Zahlen erhalten wurden, erhielt außerdem dadurch eine gewisse Bestätigung, daß sie mit der Entstehung des

[1]) Erste Mitteilung diese Annalen **401**, 350 (1913).

Digitized by Google

Physostigmols durch Hofmannschen Abbau aus Eserolin trefflich übereinzustimmen schien.[1])

$$C_{13}H_{18}N_2O.CH_3.OH \longrightarrow C_{11}H_{11}NO + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

Physostigmol gibt, in wäßrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, in ausgezeichneter Ausbeute einen schön krystallisierenden Methyläther $C_{11}H_{13}NO$; er ist alkaliunlöslich, gibt keine Eisenchloridreaktion mehr, reduziert nicht mehr ammoniakalisch-alkalische Silberlösung und kuppelt nicht mehr mit Diazobenzolsulfosäure[2]), kurz, zeigt auch in seinem chemischen Verhalten genau die zu erwartenden Unterschiede eines Phenoläthers gegen das zugehörige freie Phenol. Bestätigt wird diese Auffassung durch den quantitativen Nachweis von einem $-OCH_3-$ neben einem $-NCH_3-$, das bereits im Physostigmol nachgewiesen wurde. Gemeinsam ist beiden Verbindungen die Löslichkeit in konzentrierten, nicht in verdünnten Säuren und die Bildung tiefroter Pikrate; das des Methyläthers ist nur wesentlich leichter löslich.

Dadurch ist die bereits vermutete phenolische Hydroxylgruppe im Physostigmol und damit im Eserolin mit Sicherheit nachgewiesen, weiterhin aber auch die zuerst von Salway vertretene Auffassung des Physostigmins als des zugehörigen Methylurethans bestätigt.

Für die Aufstellung einer Konstitutionsformel des Physostigmols bleiben alle die Gründe bestehen, die früher für seine Auffassung als Bz-Oxy-N-methylindol aufgeführt wurden; nur verlangt die neue Formel eine weitere *Methyl*gruppe als Seitenkette, statt der seinerzeit in Erwägung gezogenen Vinylgruppe; dabei ist von der wenig wahrscheinlichen Möglichkeit abgesehen, daß eine $-N-C_2H_5$-Gruppe vorhanden sein könne. Da in dem neu dargestellten Methyläther der Benzolkern gegen den

[1]) a. a. O. S. 353.

[2]) Zum wenigsten ist die Farbe der Lösung, gegenüber der blauroten Kupplungsfarbe des Physostigmols, kaum von der Farbe einer gleich behandelten Lösung von Diazobenzolsulfosäure zu unterscheiden.

Digitized by Google

Angriff von Oxydationsmitteln geschützt ist, dürfte die endgültige Lösung der Konstitutionsfrage durch oxydativen Abbau zu einem Anthranilsäurederivat, der schon wiederholt bei Indolderivaten mit Erfolg durchgeführt wurde, kaum großen Schwierigkeiten mehr begegnen. Leider konnten diese Versuche, die mit parallel gehenden Versuchen zur direkten Synthese bereits begonnen sind, nicht mehr zu Ende geführt werden.

Die Beziehungen des Physostigmols zum Eserolin und damit zum Physostigmin selbst werden durch diese neuen Resultate kompliziert. Wie bereits erwähnt, schienen beide Verbindungen früher durch die einfache Gleichung des Hofmannschen Abbaus verknüpft. Das schließt die jetzt festgestellte Formel für Physostigmol aus. Wir haben dann aber auch weiterhin gefunden, daß Physostigmol aus Eserolin nicht nur bei der Destillation der Ammonium*base* entsteht, sondern ganz allgemein, und zwar in einer Ausbeute bis zu 50 Proz. der Theorie, wenn man ein Salz oder besser ein Halogenalkylat — am besten eignet sich das Jodmethylat — auf seinen Zersetzungspunkt erhitzt[1]); dabei wird aber als flüchtige Base *Methyl*amin bzw. Dimethylamin aus dem Jodmethylat — abgespalten, dessen Menge ungefähr der des Physostigmols entspricht. Das früher gleichzeitig beobachtete und durch die Analyse seines Goldsalzes identifizierte Trimethylamin — dessen Nachweis die Annahme eines glatten Hofmannschen Abbaus zu bestätigen schien, tritt nur auf, wenn man, wie wir das auch

[1]) Die freie Base bleibt, wie früher bereits erwähnt und bei wiederholtem Versuche erneut bestätigt wurde, auch bei längerem Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur ihrer Salze fast unverändert.

Es scheint mir daher nicht ausgeschlossen, daß auch sonst gelegentlich dem Hofmannschen Abbau entsprechende Spaltungen ringförmiger Basen bei der Zersetzung der Halogenalkylate selbst auftreten könnten, die man bisher vielleicht übersehen hat; auch dahin zielende Versuche, die vor allem Schlüsse auf den weiteren in dem Alkaloid anzunehmenden Ring ermöglichen könnten, konnten nicht mehr ausgeführt werden

Digitized by Google

bei den ersten Zersetzungen des Jodmethylats taten, die Zersetzungsprodukte direkt destilliert, nicht aber, wenn man, wie im experimentellen Teil beschrieben ist, nur kurz auf den Zersetzungspunkt erhitzt und das Physostigmol mit Lösungsmitteln isoliert. Es verdankt seine Entstehung also gerade einer nachträglichen Spaltung der noch unaufgeklärten zweiten Hälfte der Zersetzungsprodukte und steht mit der Bildung des Physostigmols in keinem direkten Zusammenhang. Der Abbau des Alkaloids zum Physostigmol läßt sich demnach wie folgt darstellen:

a) $\underset{\text{Physostigmin}}{C_{15}H_{21}O_2N_3} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Eserolin}}{C_{13}H_{18}N_2O} + CO_2 + NH_2CH_3$,

b) $C_{13}H_{18}N_2O.CH_3J \longrightarrow \underset{\text{Physostigmol}}{C_{10}H_{11}NO} + NH(CH_3)_2.HJ + C_2H_2$.

Den Rest $-C_2H_2-$ haben wir aber bis jetzt nicht nachweisen können; die naheliegende Vermutung, daß sich Acetylen bilde, war bis jetzt nicht zu bestätigen; im geschlossenen Apparat ist keine Gasentwicklung nachweisbar. Da auch die übrigen Spaltprodukte, welche neben Physostigmol entstehen und basischer Natur zu sein scheinen, noch nicht untersucht sind, sind weitere Spekulationen verfrüht. Nur so viel ist nachgewiesen, daß das gesamte Jod in ionisierbarer Form vorhanden ist und von Eisenchlorid in Freiheit gesetzt wird.

Dagegen ist ein anderer Widerspruch gelöst worden, auf den früher[1]) bereits hingewiesen worden ist. Salway[2]) hat im Eserolin *eine* $-NCH_3$-Gruppe nachweisen können, übereinstimmend mit Angaben von Herzig und Meyer[3]), die in dem Alkaloid selbst zwei Methylimidgruppen gefunden haben. Nach meinen eigenen erneut kontrollierten Beobachtungen enthält aber auch Physostigmol noch ein Methyl am Stickstoff, Eserolin also deren zwei. Wir haben daher das Eserolin in dieser Richtung erneut

[1]) a. a. O. S. 356.

[2]) Journ. chem. Soc. **101** [I] 978 (1912).

[3]) Monatsh. **18**, 389 (1897).

Digitized by Google

untersucht und nach der üblichen Methode Werte erhalten, welche den für ein —NCH_3— berechneten nur wenig übertrafen, bei der Mikrobestimmung nach Pregl aber, bei der der Überschuß an Jodwasserstoffsäure, auf die Substanz bezogen, ein außerordentlich viel größerer ist, und die wir mit ausgezeichnetem Erfolg bei andern Substanzen anwandten, annähernd die erwarteten, für das Vorhandensein von *zwei* —NCH_3-Gruppen sprechenden Werte gefunden.

Die Untersuchung des Alkaloids soll später fortgesetzt werden.

Experimentelles.

Über Eserolin.

Von den im folgenden mitgeteilten —NCH_3-Bestimmungen wurden 1 und 2 nach der üblichen Methode im Herzigschen Doppelkölbchen und mit der von H. Meyer[1]) angegebenen Modifikation der Apparatur ausgeführt. Bei der zweiten Zersetzung mit der zurückgesaugten Säure trübte sich die Silberlösung nicht mehr.

3 und 4 sind in einer von Pregl für diese Bestimmungen angegebenen Mikroapparatur ausgeführt. Es gelang auch hier, wenn auch mit einigen Schwierigkeiten, die Säure zu einer zweiten und dritten Zersetzung zurückzubringen; dabei traten nur unbedeutende weitere Niederschläge in der Vorlage auf.

Das verwendete Eserolin war aus Benzol umkrystallisiert, bei 80° im Vakuum getrocknet und sein Schmelzpunkt 127—128°.

3,081 mg gaben 8,08 CO_2 und 2,28 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O$	Gef.
C	72,51	71,50
H	8,32	8,28

[1]) Vgl. Hans Meyer, Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, S. 729 und 834 (2. Auflage).

Digitized by Google

I. 0,1467 g gaben 0,1755 AgJ.
II. 0,1500 g „ 0,1800 AgJ.
III. 2,708 mg „ 12,06 AgJ.
IV. 5,485 mg „ 10,23 AgJ.

Ber. für	Gef.			
1 CH_3	I	II	III	IV
6,88	7,65	7,66	13,30	11,94

Darstellung von Physostigmol.

Eserolinjodmethylat wird in Portionen von 3 g in einer Kohlensäureatmosphäre im Paraffinbad auf 200° erhitzt, bis die Masse eben durchgeschmolzen ist. Sie färbt sich dabei dunkelbraun und erstarrt beim Erkalten zu einem harten, amorphen Glase. Die Schmelze verläuft ohne sichtbare Gasentwicklung. Man löst in möglichst wenig kochendem Methylalkohol, gießt in mit Salzsäure angesäuertes Wasser und nimmt in Äther auf. Ungelöst bleiben geringe Mengen eines schokoladebraunen Pulvers, die zu lästigen Emulsionen Veranlassung geben können. Der Äther hinterläßt nach dem Abdestillieren das Physostigmol direkt fest, verunreinigt durch eine geringe Menge gelber Schmiere; man kocht es zu ihrer Entfernung mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Benzol auf und saugt nach dem Erkalten ab. Ausbeute: 45—50 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Präparat zunächst im Vakuum längere Zeit geschmolzen und dann bei einem Druck von 0,01—0,02 mm sublimiert. Es sublimiert in einem auf 120° erhitzten Bade sehr rasch in feinen, weißen Nädelchen.

3,631 mg gaben 9,92 CO_2 und 2,225 H_2O.
3,260 mg „ 0,249 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.
5,759 mg „ 6,254 AgJ.[1])

[1]) Zur Kontrolle der Methode und der aus diesem Resultat gezogenen Schlüsse haben wir N-Methylindol (Siedep. 118° bei 15 mm Druck) und Methylketol in der gleichen Apparatur untersucht. Methylketol gab *keine Spur* Niederschlag in der Silberlösung. Die Bestimmung bei N-Methylindol ergab: 4,922 mg gaben 8,773 AgJ. CH_3: ber. 22,0 Proz., gef. 22,14.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gef.
C	74,53	74,48
H	6,83	6,86
N	8,70	8,81
CH_3	8,68	6,94

Der Schmelzpunkt des reinen Physostigmols liegt bei *103°* (ab 102° schwaches Sintern), liegt also merkwürdigerweise tiefer wie der des früher untersuchten Präparates, ist aber dafür scharf und zeigt das Bild eines reinen Körpers. Umkrystallisierte Präparate zeigen im allgemeinen höhere, aber *durchaus unscharfe* Schmelzpunkte; Sintererscheinungen zeigen sich schon bei 98 bis 100°, eigentliches Schmelzen erfolgt von etwa 107 bis 110°, die Schmelzen sind aber eigentümlich getrübt und werden klar erst bei etwa 114°.

Die Hartnäckigkeit, mit der das Physostigmol Lösungsmittel zurückhält, und die Art, wie dadurch die Analysenresultate modifiziert werden, ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung von Analysen. Dabei ist stets die gleiche Substanzprobe weiter verwendet. Sie seien angeführt, weil sie die früheren abweichenden Resultate erklären und zugleich den Beweis ergeben, daß stets die gleiche Substanz zugrunde liegt. Es berechnet sich für

	$C_{11}H_{11}NO$	$C_{10}H_{11}NO$
C	76,30	74,53
H	6,35	6,83
N	8,09	8,70

a) Physostigmol umkrystallisiert aus Äther-Petroläther (Siedep. 20 bis 40°) und im Vakuum 24 Stunden, teilweise bei laufender Pumpe getrocknet.

4,924 mg gaben 13,40 CO_2 und 3,24 H_2O.
3,795 mg „ 0,275 ccm Stickgas bei 18 1/2° u. 746 mm Druck.
Gef. C 74,24. H 7,36. N *8,31.*

Das Präparat schmolz unter starkem Blasenwerfen, so daß der Eindruck einer Zersetzung hervorgerufen wurde, erstarrte aber vollständig beim Erkalten.

Digitized by Google

b) a umkrystallisiert aus Benzol und bei 40° mehrere Stunden an der Pumpe getrocknet.

3,134 mg gaben 8,76 CO_2 und 1,95 H_2O.
3,473 mg „ 0,251 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck.
Gef. C 76,14. H 6,96. N 8,32.[1])

c) Substanz a 3 Minuten im Vakuum zum Schmelzen erhitzt und direkt analysiert.

3,230 mg gaben 8,82 CO_2 und 1,925 H_2O.
3,125 mg „ 0,240 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.
Gef. C 74,46. H 6,67. N 8,84.

Die bei der oben beschriebenen Darstellung des Physostigmols entstehenden Amine wurden in der Weise untersucht, daß ein aliquoter Teil der ausgeätherten, schwach sauren Lösung mit einem geringen Alkali-Überschuß versetzt wurde. Die flüchtigen Basen wurden abdestilliert und als Chlorhydrate gewogen. Die Ausbeuten bei zwei *verschiedenen* Versuchen betrugen 0,75 g statt berechnet 1,36 g, und 0,36 g statt berechnet 0,70 g, also etwa 50 Proz. der Theorie. Die Chlorhydrate wurden, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, mit Goldchlorid umgesetzt. Ein schwer lösliches Goldsalz fiel nicht aus; die erste zu erhaltende Krystallisation schmolz bereits ohne merkliche Zersetzung[2]), wenn auch nicht ganz scharf, bei 195—197° und wurde durch Mischprobe mit *Dimethylamin*-Chloraurat identifiziert. Genau so verhielten sich die bei weiterem Eindampfen erhaltenen Fraktionen. Die Gesamtmenge (1,25 g) wurde aus 4 ccm Wasser krystallisiert. Erhalten 0,7 g derber Prismen. Schmelzp.: 190° beginn. Schmelzen, 202° klar geschmolzen.

[1]) Diese Werte wurden in ganz auffälliger Übereinstimmung aus auf den verschiedensten Wegen (Zersetzung des Chlorhydrats, Chlormethylats, Jodmethylts, mit oder ohne Destillation) dargestelltem Physostigmol erhalten, wenn die Präparate aus Benzol krystallisiert waren. Sie stimmen für $C_{11}H_{11}NO$ mit einem Plus von etwa 0,5 Proz. H. Auch bei einer genauen Wiederholung des in der ersten Abhandlung beschriebenen Verfahrens wurde ein Physostigmol *dieser* Zusammensetzung erhalten.

[2]) Das Chloraurat des Trimethylamins schmilzt unter lebhafter Zersetzung.

Digitized by Google

I. 5,095 mg gaben 1,306 CO_2, 1,085 H_2O und 2,594 Au met.
II. 5,181 mg „ 1,316 CO_2, 0,955 H_2O „ 2,630 Au met.

	Ber. für $C_2H_5NCl.AuCl_3$	Gef. I	Gef. II
C	6,23	6,99	6,93
H	2,09	2,38	2,06
Au	51,09	50,91	50,80[1])

Die etwas zu hohen Kohlenstoffwerte weisen darauf hin, daß geringe Mengen einer kohlenstoffreicheren Base beigemengt gewesen sind; falls es sich um Trimethylamin handelt, ist zu berücksichtigen, daß das gesamte entstandene Trimethylamin bei seiner erheblich geringeren Löslichkeit in der analysierten Fraktion angehäuft gewesen sein dürfte.

Zur Bestimmung des in ionisierbarer Form vorhandenen Jods wurde ein aliquoter Teil der wäßrigen sauren Lösung mit Eisenchlorid destilliert, das übergehende Jod wurde in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert. Auch hier seien zwei *verschiedene* Versuche angeführt.

a) Mit 9 g Jodmethylat: ber. 3,2 g Jod; gef. 3,21 g.
b) Mit 12 g Jodmethylat: ber. 4,23 g Jod; gef. 3,74 g = 88,4 Proz. der Theorie.

Jedenfalls ist also in den neben Physostigmol entstehenden Spaltungsprodukten kein Jod in organischer Bindung vorhanden.

Physostigmolmethyläther.

1,75 g Physostigmol wurden mit 2 ccm Methylalkohol befeuchtet und in 20 ccm n-Kalilauge gelöst, die man zweckmäßig vorher auskocht und im Wasserstrom erkalten läßt. Man gibt 1,5 g frisch destilliertes Dimethylsulfat zu und schüttelt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Äthers, zunächst als meist etwas

[1]) Für ein aus synthetischer Base hergestelltes Goldsalz fanden wir:
5,163 mg gaben 1,201 CO_2, 0,920 H_2O und 2,640 Au.
Gef. C 6,32. H 1,99. Au 51,10.

Digitized by Google

dunkel gefärbtes Öl, das bald erstarrt. Man schüttelt noch etwa 1 Stunde und setzt gegen Ende noch einige Tropfen Dimethylsulfat zu. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mehrmals mit n-Kalilauge gewaschen, die eine Spur unangegriffenen Physostigmols aufnimmt, und hinterbleibt beim Abdestillieren des Äthers als rasch erstarrendes Öl. Harte, prächtige, teilweise radial angeordnete Blätter aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 60—61° scharf. Der Äther ist haltbar.

3,307 mg gaben 9,165 CO_2 und 2,18 H_2O.

2,588 mg „ 0,187 ccm Stickgas bei 21 ½° u. 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{18}NO$	Gef.
C	75,42	75,50
H	7,42	7,38
N	8,00	8,14

Zur Methylbestimmung wurde zunächst nach Zeisel (im Pregl schen Apparat für die Bestimmung von $-NCH_3-$) mit siedender Jodwasserstoffsäure das $-OCH_3-$ bestimmt (= 1), dann die Vorlage gewechselt, die Säure abdestilliert und der Rückstand zur Zersetzung erhitzt (= 2). Beide Reaktionen verliefen ganz scharf getrennt.

3,962 mg gaben 1) 5,35 AgJ und 2) 5,34 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{18}NO$	Gef. 1)	Gef. 2)
1 CH_3	8,58	8,63	8,61

Die wichtigsten Eigenschaften des Äthers sind bereits im theoretischen Teil erwähnt. Wird seine Lösung in Benzol mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt, so wird die Lösung dunkelrot; auf Zusatz von wenig Petroläther fällt ein Pikrat in feinen roten Nädelchen; Alkohol löst es unter Dissoziation mit gelber Farbe; auch Wasser spaltet in die Komponenten.

Den Herren Dr. A. Dützmann und Dr. O. von Frenkel, die mich nacheinander bei diesen, besonders durch die Kostbarkeit des Materials erschwerten Untersuchungen in ausgezeichneter Weise unterstützten, möchte ich an dieser Stelle besonders danken.

Digitized by Google

Über die Konstitution des Blutfarbstoffs. Über das Hämopyrrol und die Phonopyrrolcarbonsäuren;

von *O. Piloty, J. Stock* und *E. Dormann.*

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen am 17. August 1914.)

Je gründlicher wir uns mit dem Hämopyrrol beschäftigt haben, desto mehr ergab sich, daß dasselbe ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch von Pyrrolhomologen ist, und das gleiche Resultat ergab die Untersuchung des saueren Teils der Spaltstücke des Hämins, der Phonopyrrolcarbonsäuren. Wir haben einzelne unserer Ergebnisse in kurzen Mitteilungen schon früher[1]) geschildert und möchten nun die vollständigen Ergebnisse, soweit sie bisher zu ermitteln waren, und die Methode, welche uns dazu führte, im Zusammenhang in folgender Abhandlung mitteilen. Es kam uns dabei sehr darauf an, die quantitiven Verhältnisse, in denen die einzelnen Spaltstücke erscheinen, so gewissenhaft wie möglich festzustellen. Dieser Absicht stellt die Natur der namentlich in Gemischen außerordentlich empfindlichen Substanzen sehr große Schwierigkeiten entgegen. Wir konnten daher diese quantitativen Verhältnisse häufig nur annähernd schätzen. Besonders schwierig ist dies beim Säuregemisch. Bei der Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoff-Eisessig zerfällt dasselbe in Bruchstücke von dreierlei Art; nämlich in Säuren, in Basen, welche mit Pikrinsäure aus ätherischer Lösung fällbar sind, und Basen, welche durch Pikrinsäure in ätherischer Lösung nicht fällbar sind. Und zwar haben wir 4 Säuren, 7 fäll-

[1]) Diese Annalen **366**, 237 (1908); **377**, 314 (1910); **388**, 313 (1912); **392**, 215 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4693 (1909); **46**, 1002 (1913); **46**, 1008 (1913).

Digitized by Google

bare und mindestens 4 nichtfällbare Basen gefunden. Die letzteren haben wir bis jetzt noch nicht vollständig voneinander trennen können. Im ganzen konnten wir 11 Bruchstücke bestimmt und vier sehr wahrscheinlich, zusammen 15 Bruchstücke zählen.

Über die quantitative Verteilung der einzelnen Bruchstücke gibt folgende Tabelle Aufschluß. Dieselbe ist mit Berücksichtigung des experimentellen Verhaltens der einzelnen Individuen so genau wie möglich geschätzt.

Tabelle über die Ausbeuten an Hämopyrrolen und Phonopyrrolcarbonsäuren aus Hämin durch Jodwassserstoff-Eisessig.

Nr.	Name	Gramme aus 100 g Hämin		Gramme aus 100 g Basen- bzw. Säure-gemisch
1	Hämopyrrol a	0,6	Summe der Basen 31,2 g	2
2	Hämopyrrol b (Isohämopyrrol Willstätters und Asahinas und Hämopyrrol Fischers)	12,5		40,5
3	Hämopyrrol c (Kryptopyrrol Fischers und Hämopyrrol Knorrs)	2,5		7,5
4	Hämopyrrol d (Phyllopyrrol Willstätters und Asahinas).	7,9		25
5	Hämopyrrol e	2,6		8,5
6	Hämopyrrol f.	unbestimmt		unbestimmt
7	nicht fällbare Hämopyrrole .	4,3		14
8	hochsiedendes Hämopyrrol .	0,8		2,5
9	Hämopyrrol g	kleine Quant.		kleine Quant.
10	Phonopyrrolcarbonsäure a .	16,7	Summe der Säuren 20,3 g	82
11	Phonopyrrolcarbonsäure b .	2		10
12	Phonopyrrolcarbonsäure c .	0,6		3
13	Phonopyrrolcarbonsäure d .	1		5
	Summe sämtlicher Spaltstücke	51,5 g		

Als Phyllopyrrol bezeichnen Willstätter und Asahina[1]) ein tetrasubstituiertes Hämopyrrol $C_9H_{15}N$, das

[1]) Diese Annalen **385**, 199 (1911).

Digitized by Google

Piloty und Quitmann[1]) zuerst im Hämopyrrolgemisch beobachteten (vgl. die Darstellung des Sachverhaltes beim Abschnitt Hämopyrrol d und g) und später von uns Hämopyrrol d (Nr. 4) genannt wurde. Diesem Hämopyrrol d ist aber, wie wir jetzt gefunden haben, ein zweites tetrasubstituiertes Hämopyrrol beigemengt, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N$, welches wir Hämopyrrol g (Nr. 9) nennen. Die Menge des Hämopyrrols g tritt hinter derjenigen von Hämopyrrol d weit zurück. Die unter Nr. 7 erwähnten nicht fällbaren Hämopyrrole enthalten, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, mindestens 3 Bestandteile außer dem unter Nr. 6 aufgeführten Hämopyrrol f, welches in dieser Fraktion gefunden wird. Diese Hämopyrrole sowie das unter Nr. 8 angeführte hochsiedende Hämopyrrol wurden zuerst von Piloty und Stock[2]) aus dem Hämopyrrolgemisch abgetrennt. Ebenso haben wir zuerst[3]) das Hämopyrrol a (Nr. 1) und Hämopyrrol e (Nr. 5) isoliert. Das Hämopyrrol b (Nr. 2) wurde ungefähr gleichzeitig von Willstätter und Asahina[4]) und H. Fischer und E. Bartolomäus[5]) im Hämopyrrol gefunden. Das Hämopyrrol c (Nr. 3) wurde ungefähr gleichzeitig von H. Fischer und Bartholomäus[6]) als Pikrat und von Piloty und Stock[3]) als selbständige Fraktion des Hämopyrrolgemisches entdeckt.

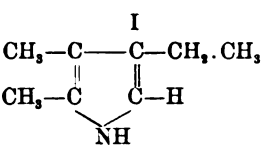
Was die vier sauren Spaltstücke des Hämins, die Phonopyrrolcarbonsäuren anbetrifft, so haben wir sie sämtlich zuerst neben den Basen aufgefunden (a. a. O.). Wir schließen dieselben aus Bequemlichkeitsgründen demselben Nomenklaturprinzip an, das wir bei den Basen durchgeführt haben. Wir nennen die Säure vom Schmelz-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4693 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1008 (1909).
[3]) Diese Annalen **392**, 215 (1912).
[4]) Diese Annalen **385**, 199 (1911).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3313 (1911).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1979 (1912).

Digitized by Google

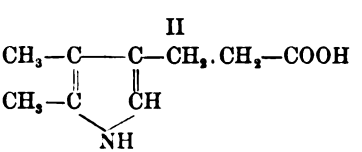
punkt 129°, früher Phonopyrrolcarbonsäure, jetzt Phonopyrrolcarbonsäure a (Nr. 10), die Säure mit dem Schmelzpunkt 125°, die ein Pikrat vom Schmelzp. 150—151° liefert, Phonopyrrolcarbonsäure b (Nr. 11) (früher Isophonopyrrolcarbonsäure), die Säure vom Schmelzp. 108° Phonopyrrolcarbonsäure c (Nr. 12), früher Xanthopyrrolcarbonsäure, und endlich die Säure mit dem Pikrat vom Schmelzp. 128° Phonopyrrolcarbonsäure d (Nr. 13).

Der Menge nach sind, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, als Hauptprodukte der Aufspaltung des Hämins durch Jodwasserstoff-Eisessig zu betrachten: das Hämopyrrol b, für welches O. Piloty und A. Blömer[1]) durch Synthese die Konstitution



Hämopyrrol b (Isohämopyrrol)

festgestellt haben, und die Phonopyrrolcarbonsäure a, für welche wir die Konstitution



Phonopyrrolcarbonsäure a

durch Überführung in Hämopyrrol b (I), einen Bestandteil des sog. Phonopyrrols, ermitteln konnten.

Als drittes Hauptspaltungsprodukt kommt das Hämopyrrol d (Phyllopyrrol) in Betracht.

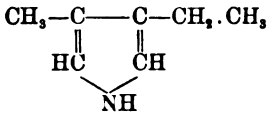
Die Konstitution der übrigen einzelnen Spaltungsprodukte wird, soweit sie bisher feststeht, durch folgende Formelbilder veranschaulicht:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3742 (1912).

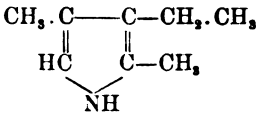
Digitized by Google

III



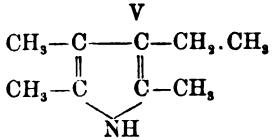
Hämopyrrol a

IV



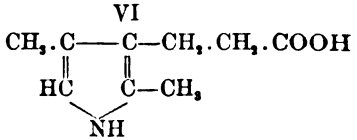
Hämopyrrol c (Kryptopyrrol)

V



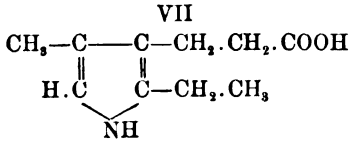
Hämopyrrol d (Phyllopyrrol)

VI



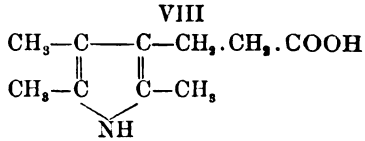
Phonopyrrolcarbonsäure b
(Isophonopyrrolcarbonsäure)

VII



Phonopyrrolcarbonsäure c
(Xanthopyrrolcarbonsäure)

VIII



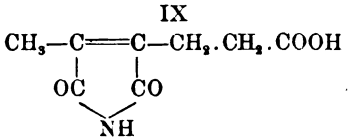
Phonopyrrolcarbonsäure d

Als Phonopyrrol haben Piloty und Quitmann[1]) ein Pyrrolgemisch beschrieben, das durch Abspaltung von Kohlensäure bei hoher Temperatur aus Phonopyrrolcarbonsäure entstanden war. Aus diesem Pyrrolgemisch konnten die Autoren früher ein krystallisiertes Pikrat nicht erhalten. Jetzt haben wir diesen Versuch mit ganz reiner Phonopyrrolcarbonsäure a wiederholt. Auch von diesem reinen Produkt ausgehend, erhielten wir ein Gemisch von Pyrrolen. Aus diesem Gemisch konnten wir jetzt ein krystallisiertes Pikrat vom Schmelzp. 119° erhalten, das sich als identisch mit dem Salz des Hämopyrrols b erwies. Auf die anderen Komponenten dieses Gemisches gehen wir hier nicht näher ein; das Vorhandensein von Hämopyrrol b betrachten wir aber als einen Beweis, daß die Phonopyrrolcarbonsäure a dieselben Stellen wie das Hämopyrrol b besetzt enthält, daß ihr demnach die Formel II zukommt. Daraus folgt weiter, daß die isomere Phonopyrrolcarbonsäure b, welche ein

[1]) Diese Annalen 377, 314 (1910).

dem Oxim der Phonopyrrolcarbonsäure a isomeres Oxim liefert, eine durch die Formel VI ausgedrückte Struktur besitzt; namentlich da diese beiden Oxime dieselbe Hämatinsäure (IX) liefern.

IX



Die Phonopyrrolcarbonsäure c ist um ein Kohlenstoffatom reicher als die Säuren a und b, sie liefert aber trotzdem dasselbe Oxim wie die Säure b und dieselbe Hämatinsäure (IX). Wir nehmen also an, daß die Phonopyrrolcarbonsäure c eine Äthylgruppe und zwar an derselben Stelle, wo das Methyl in der Säure b sitzt, enthält und somit die durch die Formel VII ausgedrückte Konstitution besitzt.

Die Phonopyrrolcarbonsäure d endlich ist wiederum der Säure c isomer, liefert aber kein Oxim. Wir nehmen daher an, daß sie beide α-Stellungen durch Methylgruppen besetzt hat, ihre Konstitution demnach durch die Formel VIII ausgedrückt wird. H. Fischer und E. Bartholomäus[1]) geben an, daß sie aus Phonopyrrolcarbonsäure durch Einwirkung von Natriumäthylat eine tetrasubstitutierte Säure von Eigenschaften erhalten hätten, welche sich mit denjenigen der bisher unbekannten Phonopyrrolcarbonsäure d decken würden. Wir haben nun mit ganz reiner Phonopyrrolcarbonsäure a die Versuche nach den Vorschriften der Autoren wiederholt, aber stets nur unveränderte Phonopyrrolcarbonsäure a zurückgewonnen und keine Spur der Säure d erhalten können. Wir nehmen daher an, daß die Autoren ein Phonopyrrolcarbonsäure-Präparat in Händen hatten, welches schon von Hause aus die Säure d enthielt. Möglicherweise hängt das Gelingen der Methylierung von Versuchsbedingungen ab, welche die Autoren nicht ge-

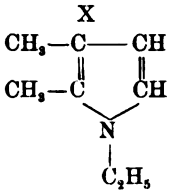
[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 83, 67 (1913).

Digitized by Google

nügend genau präzisierten. In diesem Falle würde die von uns angenommene Struktur der Säure d durch Gelingen der Methylierung bestätigt werden.

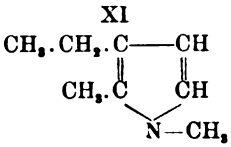
Von den Basen Hämopyrrol e, f und g können wir bisher bestimmte Konstitutionsformeln nicht geben. Von dem Hämopyrrol e können wir nur sagen, daß ihm die früher[1]) als möglich in Betracht gezogene Formel

X



nicht zugesprochen werden kann, weil unterdessen dieses Pyrrol von Piloty und Wilke[2]) synthetisch dargestellt wurde und kein Pikrat von der Art des Hämopyrrols e liefert. Ebensowenig kommt, wie aus der der vorliegenden Abhandlung sich anschließenden Mitteilung (in Band 407) hervorgeht, das Pyrrol

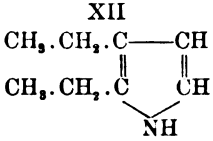
XI



in Betracht.

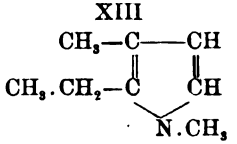
Es bleiben also für das eine Bisverbindung bildende Hämopyrrol e nur die beiden Pyrrolhomologen

XII



und

XIII



zur Wahl, wovon wir die Formel XIII für die wahrscheinlichere halten.

Zur Frage nach der Konstitution des Blutfarbstoffs.

Beim weiteren Eindringen in das Studium des Blutfarbstoffs schien es uns zunächst immer weniger möglich

[1]) Diese Annalen **392**, 221 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1597 (1913).

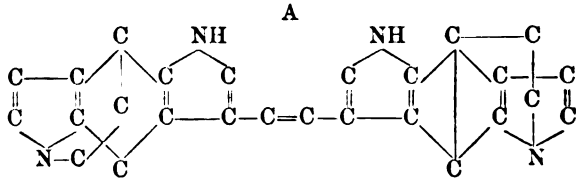
eine diskutierbare Formel für denselben aufzustellen. Dies kommt daher, daß sich erstens das Problem der Aufspaltung des Hämins als weitaus komplizierter erwies als anfangs angenommen wurde und diese Aufspaltung bisher nur sehr ungründlich studiert war, zweitens weil man stets bei der Aufstellung solcher Formeln auf Grundschemata stößt, von denen man nicht aussagen kann, ob sie wirklich den Eigenschaften dieser Farbstoffe entsprechen, weil sie bei dem derzeitigen Stand der Pyrrolchemie unbekannt sind. Wir haben es daher für zweckmäßig gehalten, keine Formeln aufzustellen mit dem Anspruch, daß dieselben faktisch die Konstitution des Blutfarbstoffs ausdrücken sollten, da solche Formeln günstigstenfalls doch nur zufällig vielleicht das Richtige treffen konnten; sondern wir haben uns darauf beschränkt, experimentell möglichst gutbegründete Arbeitshypothesen zu formulieren. Dies hat sich auch bisher als vorteilhaft erwiesen, insofern als unsere bisherigen Arbeitshypothesen durch die experimentell verfolgten Fragen des Für und Wider eine Reihe von Arbeiten bei uns und anderen hervorgerufen haben, welche beweisen, daß durch sie die Frage nach der Konstitution des Blutfarbstoffs in Fluß geraten und in absehbarer Zeit als lösbar erscheint. Andererseits haben wir uns nach Möglichkeit bemüht, das Studium der Aufspaltung des Hämins exakter zu gestalten und diejenigen Grundstoffe, aus welchen nach unseren Arbeitshypothesen diese Farbstoffe aufgebaut sein können, durch Synthese aufzufinden und ihre Eigenschaften mit denen des Blut- und Gallenfarbstoffs zu vergleichen.

Unsere frühere Arbeitshypothese läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß wir das Hämin aus zwei Pyrranthracensystemen (siehe später) zusammengesetzt dachten, um damit den gegen den Wasserstoffgehalt der Bruchstücke des Hämins weit zurückstehenden Wasserstoffgehalt des Farbstoffs selbst zu erklären. Das schon damals erkannte verschiedene Verhalten der beiden

Digitized by Google

Hälften des Hämins suchten wir dadurch zu erklären, daß wir in der einen Hälfte des Moleküls eine Kohlenstoffbrücke im mittelständigen Sechserring annahmen. Außerdem sollten zwei Nebenringe (Lactonringe) das latente Vorhandensein von Carboxylgruppen im Hämin zum Ausdruck bringen. Folgendes Schema bringt diese Hypothesen auf einen knappen Ausdruck

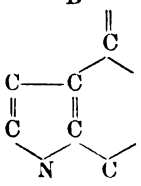
A



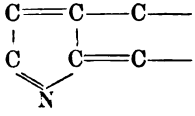
Übrigens ließen wir stets die Frage offen, an welchen Stellen die beiden Pyrranthracensysteme miteinander verkuppelt seien.

Später, gelegentlich der Untersuchung des Bilirubins fanden wir, daß aus der farblosen Bilinsäure durch Oxydation die intensiv gelbgefärbte Dehydrobilinsäure entsteht, und zogen daraus den Schluß, daß für die ganze Farbstoffklasse als farbgebendes Prinzip auch ein System von konjugierten Doppelbindungen in Betracht zu ziehen sei, wie es durch folgende Schemata kurz ausgedrückt wird.

B



C



Dabei erschien es zunächst unwesentlich, ob dieses System von Doppelbindungen einen geschlossenen Ring oder eine offene Kette enthielte. Das letztere erschien möglich, ja sogar wahrscheinlich.

Unterdessen haben wir die beiden Arbeitshypothesen zum Ausgangspunkt genommen für eine Reihe von synthetischen Arbeiten, welche das Material geliefert haben,

Digitized by Google

das die einschlägigen Fragen experimentell zu prüfen gestattet. Die auf das Schema A bezüglichen Untersuchungen sind in den beiden folgenden Abhandlungen enthalten, die auf die Schemata B und C bezüglichen experimentellen Untersuchungen sind bisher in einzelnen vorläufigen Mitteilungen über Farbstoffe der Dipyrrylmethengruppe niedergelegt und werden bald zusammenfassend dargestellt werden können.

Das Hämin besteht nach unseren Untersuchungen aus zwei sich verschieden verhaltenden Teilen, nämlich einem durch reduktive und oxydative Eingriffe leicht aufspaltbaren und einem schwer aufspaltbaren Teil. Dies schließen wir daraus, daß die Gesamtmenge der Phonopyrrolcarbonsäuren und Hämopyrrole bei Aufspaltung mit Jodwasserstoff-Eisessig wenig mehr beträgt als die Hälfte der theoretisch möglichen. Auch bei der Oxydation erhält man Quantitäten von Hämatinsäure, welche weit hinter der aus der Hälfte des Häminmoleküls berechneten Menge zurückbleiben. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, daß bei der Reduktion des Hämins mit Zinkstaub und Salzsäure in der Tat ein großes Bruchstück desselben entsteht, nämlich die Hämatopyrrolidinsäure, welche ihrerseits durch Reduktionsmittel sehr schwer angegriffen, durch Oxydationsmittel nur mangelhaft unter Bildung von Hämatinsäure und Methyläthylmaleinimid aufgespalten wird. Diese Hämatopyrrolidinsäure ist sehr ähnlich der Bilinsäure, welche aus Bilirubin gewonnen wurde. Und so bestätigt auch das Bilirubin unsere Annahme insofern, als dasselbe als ein Verwandlungsprodukt desjenigen Teils des Blutfarbstoffs erscheint, welchen aufzuspalten auch dem Organismus nicht gelingt.

So entsteht also die Frage, welche Konfiguration von Pyrrolabkömmlingen man im schwer aufspaltbaren und welche im leicht aufspaltbaren Teil des Häminmoleküls vermuten soll.

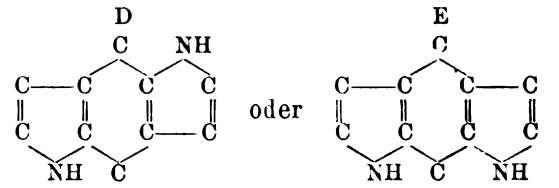
Nach dem Schema A enthielte das Hämin ausschließ-

Digitized by Google

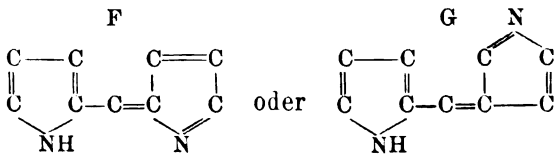
lich Pyrranthracensysteme. Unsere Untersuchung der letzteren hat gezeigt, daß dieselben durch Reduktionsmittel nur sehr schwer aufgespalten werden können. Sie kommen daher für den leicht aufspaltbaren Teil des Hämins nicht in Betracht. Dagegen macht der Umstand, daß die Pyrranthracenderivate sich bei der Reduktion und Oxydation ganz ähnlich verhalten wie der schwer aufspaltbare Teil des Hämins, und daß unter diesen Körpern sich solche finden, welche sich der Dehydrobilinsäure und somit auch der Bilinsäure und Hämatopyrrolidinsäure sehr wohl vergleichen lassen, die Annahme eines solchen Pyrranthracensystems im schwer aufspaltbaren Teil des Häminmoleküls nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich.

Was nun den leicht aufspaltbaren Teil des Häminmoleküls betrifft, so kommen für denselben Konfigurationen namentlich in Betracht, wie wir sie in den Dipyrrylmethenfarbstoffen entdeckt haben. Denn diese letzteren haben selbst Farbstoffcharakter, können also in Kombination mit Pyrranthracensystemen sehr wohl die Farbstoffnatur des Hämins erklären. Sie sind aufspaltbar wie der leicht aufspaltbare Teil des Hämins, und was das Wichtigste ist, ihre Spektra zeigen mit denjenigen von Derivaten des Hämins, nämlich dem Bilirubin, außerordentlich große Ähnlichkeit.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß das Hämin aus einem Pyrranthracensystem etwa wie folgende



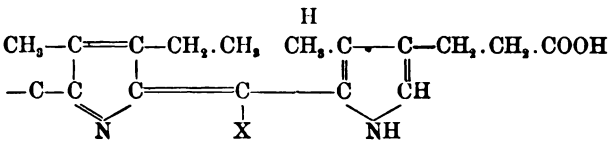
und einem Dipyrrylmethensystem



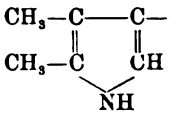
Digitized by Google

oder einem dem Sinne nach analogen aufgebaut sein könne.

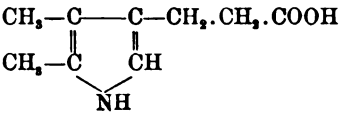
Über die Art, wie diese beiden Systeme miteinander verknüpft sein können, läßt sich zurzeit etwas Bestimmtes nicht aussagen. Jedoch kann man unter den vielen Möglichkeiten schon heute eine bestimmte Konfiguration mit Recht bevorzugen und diese Bevorzugung experimentell begründen. Der leicht aufspaltbare Teil des Hämins bestünde danach aus dem Dipyrrylmethen von folgender Konfiguration



denn es zerfällt bei der Reduktion in Hämopyrrol b und Phonopyrrolcarbonsäure a.

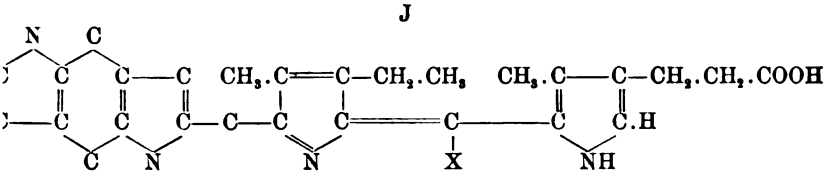


Hämopyrrol b



Phonopyrrolcarbonsäure a

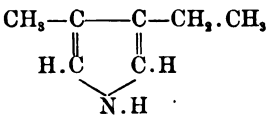
Und dieses Dipyrrylmethen kann im Hämin derartig mit dem Pyrranthracensystem verknüpft sein,



Häminschema

daß die Phonopyrrolcarbonsäure a bei der Oxydation Hämatinsäure liefern, der Hämopyrrol b-Rest dagegen nicht als Methyläthylmaleinimid erhalten werden kann, wie das tatsächlich der Fall ist. Eine solche Konfiguration wird aber namentlich dadurch auch experimentell gestützt, daß sich unter den Hämopyrrolen das disubstituierte Hämopyrrol a von der Konstitution

Digitized by Google

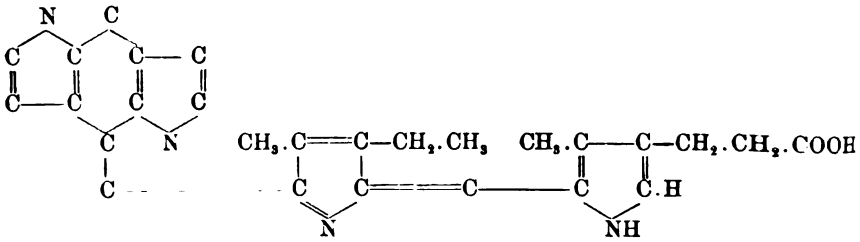


Hämopyrrol a

findet. Daß dieses disubstituierte Pyrrolderivat bei der Reduktion des Hämins aus demselben Komplex gebildet wird, der normalerweise als Hämopyrrol b abgespalten wird, scheint uns nicht gewaltsam.

Wir geben dieses Häminschema wiederum nicht mit dem Anspruch, daß die Konstitution dadurch endgültig ausgedrückt sein solle, sondern nur, um dem Leser einen prägnanten Ausdruck für unsere derzeitigen Anschauungen zu geben und in Form dieser neuen Arbeitshypothese anzudeuten, in welcher Richtung unsere nächsten Untersuchungen sich bewegen werden. Es soll z. B. nicht in Abrede gestellt werden durch die Aufstellung des Schemas J, daß auch Konfigurationen wie die folgende

K

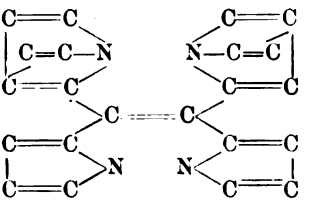


möglicherweise in Betracht zu ziehen seien.

Den Gedanken, welchen wir an die Entdeckung der gelbgefärbten Dehydrobilinsäure knüpften, daß nämlich ein System von konjugierten Doppelbindungen wie im Schema B und C als farbgebend in Betracht zu ziehen sei, haben R. Willstätter und M. Fischer[1]) später auf das ganze Häminmolekül übertragen und darauf eine Formel desselben gegründet, welche im Hämin das folgende Schema annimmt:

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 87, 423 (1913).

Digitized by Google



Wir glauben, daß diese Übertragung unserer Anschauung auf das *ganze* Häminmolekül zu weit geht und eine Reihe von Detailfragen unerklärt läßt. Wir weisen heute nur darauf hin, daß sie den komplizierten Zerfall des Hämins bei der Reduktion und namentlich die Tatsache der Trennung in einen schwer und einen leicht aufspaltbaren Teil des Häminmoleküls völlig unberücksichtigt läßt. Unsere obigen Ausführungen, daß solche Formeln heute höchstens den Wert einer Arbeitshypothese haben können, überhebt uns wohl der Verpflichtung, die Willstätter-sche Häminformel heute schon zu diskutieren. Denn wie wir wiederholen wollen, kann eine solche Diskussion nur fruchtbar sein, wenn man imstande ist, solche theoretisch konstruierte Schemata mit durch Synthese bekannt gewordenen Grundstoffen zu vergleichen.

Das gleiche gilt für die Aufstellungen von H. Fischer und Röse,[1]) die gleichfalls auf dem Gedanken der konjugierten Doppelbindungen in Schema B und C aufgebaut sind und deren Häminformel sich im wesentlichen als abhängig von der Willstätterschen erweist.

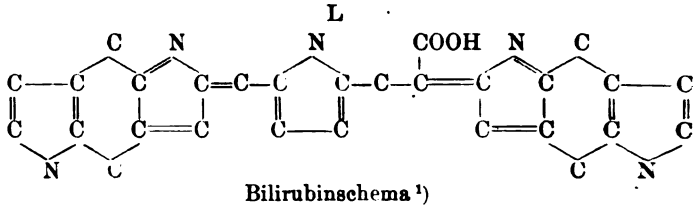
Was endlich das Bilirubin betrifft, so halten wir das in der Mitteilung von Piloty und Thannhauser[2]) angedeutete Schema seiner Konstitution, ergänzt durch die Folgerung aus unserer Entdeckung der Dehydrobilinsäure und derjenigen des Zusammenhangs der Dipyrrylmethenfarbstoffe mit dem Bilirubin, wie es folgender Ausdruck veranschaulicht,

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 89, 255 (1914).

[2]) Diese Annalen 390, 197 (1912).

Digitized by Google



Bilirubinschema [1])

für wahrscheinlicher als die Aufstellung von H. Fischer und Röse (a. a. O.). Diese letztere scheint uns allzusehr an die Häminformel angelehnt und die großen Unterschiede im Verhalten der beiden Farbstoffe gar nicht zu berücksichtigen.

Experimenteller Teil.

Was nun die experimentelle Methode unseres Vorgehens anbelangt, so haben wir unser früheres [2]) Verfahren dahin verändert, daß wir noch eine weitere Störung des Mischungsverhältnisses der bei der Reduktion des Hämins entstehenden Basen einschoben. Wir trennten die Fraktionen des Hämopyrrols von vornherein in einen durch Pikrinsäure aus ätherischer Lösung fällbaren und einen nicht fällbaren Teil. Außerdem verfolgten wir diesmal die einzelnen Operationen sorgfältig quantitativ, um ein möglichst genaues Bild von dem quantitativen Verhältnis der einzelnen Komponenten zu erhalten.

Wir unterwarfen das Hämopyrrol der fraktionierten Destillation und teilten die aus 1400 g Hämin herrührenden 416 g Hämopyrrol in 8 Fraktionen, jede einzelne Fraktion wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure in ätherischer Lösung gefällt. Das Filtrat der Pikrate wurde von Pikrinsäure befreit und aus der ätherischen Lösung durch Destillation die nicht fällbaren Basen regeneriert. Die krystallisierten Pikrate der einzelnen Fraktionen wurden wiederum in die Basen verwandelt und diese nun der fraktionierten Fällung abermals unter-

[1]) Vgl. Piloty und Thannhauser, diese Annalen 390, 197 (1912).

[2]) Diese Annalen 392, 215 (1912).

Digitized by Google

zogen und die gleichschmelzenden Fällungen durch fraktionierte Krystallisation gereinigt bzw. getrennt.

Die Phonopyrrolcarbonsäuren wurden durch fraktionierte Krystallisation der Säuren selbst sowie ihrer Pikrate voneinander allmählich getrennt. Da diese Säuregemische sehr stark zur Verharzung neigen, so ist dieses Verfahren ziemlich verlustreich gewesen. Da sich indessen die Quantität des Hauptbestandteils des Säuregemisches, nämlich der Phonopyrrolcarbonsäure a wegen ihrer sehr guten Krystallisationsfähigkeit und der Schwerlöslichkeit auch ihres Pikrats ziemlich genau bestimmen ließ, so betreffen die Ungenauigkeiten der Quantitätsbestimmung hauptsächlich die drei Begleitsäuren b, c und d. Diese Ungenauigkeit ist nicht sehr wichtig, weil diese letzteren Säuren ohnedies an Menge weit hinter der Phonopyrrolcarbonsäure a zurückstehen.

Zur Mengenberechnung der fällbaren Hämopyrrole gingen wir aus von der Menge des Gesamtpikrat-Gemisches. Dann besteht die richtige Berechnung in einer sachlichen Verteilung der bei der Verarbeitung auftretenden Verluste auf die einzelnen Individuen. Diese Verluste erleidet man erstens bei der Regeneration der Basen aus den Pikraten (11 Proz.), zweitens bei der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure (6 Proz.) und drittens bei der fraktionierten Krystallisation (16 Proz.). An diesen drei Verlustquellen sind beteiligt die Hämopyrrole b, c und e. Das stets auftretende Hämopyrrolpikrat vom Schmelzpunkt 111—112° besteht aus 1 Tl. Hämopyrrol c, 6 Tln. Hämopyrrol b und 1,5 Tln. Hämopyrrol e. Die aus der Gesamtmenge des Gemisches sich errechnenden Bestandteile haben wir nach diesem Verhältnis den übrigen Mengen von Hämopyrrol b, c und e zugeteilt. Ebenso haben wir in dem Gemisch von Hämopyrrol d und g das gegenseitige Verhältnis durch Fraktionierung festgestellt, und nach diesem Verhältnis die Menge der einzelnen Bestandteile aus der Gesamtmenge des Pikratgemisches berechnet. Sonach waren Hämopyrrol d und g der Ver-

Digitized by Google

lustquelle durch fraktionierte Krystallisation, soweit sie für die Berechnung in Betracht kommt, entzogen.

I. Kapitel. Die durch Pikrinsäure fällbaren Hämopyrrole.

Die 8 von der fraktionierten Destillation des Hämopyrrols herrührenden Fraktionen, deren Siedepunkte gut übereinstimmten mit den früheren Angaben (a. a. O.), wurden nun nacheinander, vom niedrigst siedenden Anteile angefangen, in wenig Äther aufgelöst und mit der berechneten Menge Pikrinsäure in feuchtätherischer gesättigter Lösung gefällt. Eine hiervon abweichende Behandlungsweise erfuhr nur die

Fraktion I. Diese wurde zuerst durch Destillation in drei Teile geteilt und Fraktion Ia zunächst durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure behandelt. Dabei ergaben sich aus 18 g Hämopyrrol insgesamt 27 g Pikrate und aus deren Mutterlaugen 7,15 g nicht fällbare Hämopyrrole. Wir hielten es für praktisch, diese Trennung zuerst für alle Hauptfraktionen vorzunehmen, gaben Fraktion Ib und c wieder zusammen und fällten 36,3 g Hämopyrrol auf einmal durch allmählichen Zusatz von 57,6 g Pikrinsäure in ätherischer Lösung. Wir erhielten 70 g Pikrate sofort und 6 g Pikrate nach dem Einengen der Mutterlauge. Aus dieser endlich 5,35 g nicht fällbare Hämopyrrole. Aus Fraktion I erhielten wir zusammen 103 g Pikrate und 12,5 g nicht fällbare Hämopyrrole. Die Pikrate aus Fraktion Ia, b und c wurden zusammen wieder in das Öl zurückverwandelt mit Ausnahme der durch Einengung gewonnenen 6 g vom Schmelzpunkt von etwa 100°. Ausbeute an fällbarem Hämopyrrol 30 g.

Dieses letztere wurde nun fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt und zwar in 10 Fällungen. Die gegen 100° schmelzenden Pikrate wurden abgesondert und die höher schmelzenden der fraktionierten Krystallisation unterworfen, wie wir dies früher[1]) beschrieben haben.

[1]) Diese Annalen 392, 215 (1912).

Digitized by Google

Wir erhielten hierbei inklusive der durch Einengen erhaltenen Pikrate 10,45 g gegen 100° schmelzende Pikrate (Hämopyrrol d und g), 18,35 g Hämopyrrol b-Pikrat, 4,05 g Hämopyrrol c-Pikrat und 32,05 g Pikrat vom Schmelzp. 111—114°.

Fraktion II bis Fraktion VII wurden nun einzeln immer zuerst mit der berechneten Pikrinsäure gefällt, der nicht fällbare Teil durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge von Pikrinsäure befreit und durch Destillation gereinigt, die Pikrate in Öl verwandelt, dieses wieder fraktioniert gefällt usw.

Aus den Fraktionen I—VII erhielten wir zusammen

v. d. Pikraten	d. Hämopyrrols d + g (Schmelzp. geg. 100°)	211 g
„ „ „	vom Schmelzp. 111—114° (Pikratgemisch) . .	260 g
„ „ „	des Hämopyrrols b (Schmelzp. 122°) . . .	134 g
„ „ „	des Hämopyrrols c (Schmelzp. 137,5°) . . .	30 g
„ „ „	des Hämopyrrols e	2 g

Aus dem Pikrat vom Schmelzp. 111—114° (Hämopyrrol von Willstätter und Asahina) wurden die Bestandteile dadurch voneinander getrennt, daß wir die Salze so lange ins Ölgemisch verwandelten und wieder mit Pikrinsäure fraktioniert fällten, bzw. die Pikrate fraktioniert krystallisierten, bis keine Fraktion vom Schmelzp. 112—114° mehr auftrat. Bei dieser im ganzen dreimal wiederholten Operation erlitten wir natürlich empfindliche Verluste, konnten aber das Gemisch vollständig zerlegen, und zwar erhielten wir aus 260 g Pikratgemisch 72 g Pikrat vom Schmelzp. 122,5° (Hämopyrrol b, Isohämopyrrol Willstätter und Asahina), 12,6 g Pikrat vom Schmelzp. 137° (Hämopyrrol c, Kryptopyrrol Fischer und Bartholomäus) und etwa 18 g Pikrat vom Schmelzpunkt 148° (Hämopyrrol e). Also enthielt das Pikrat vom Schmelzp. 111—114° die Pikrate von Hämopyrrol c, e und b im Verhältnis 1:1.5:6. Die 260 g dieses Mischpikrates enthielten demnach 183,5 g Hämopyrrol b-Pikrat, 30.5 g Hämopyrrol c-Pikrat und 46 g Hämopyrrol e-Salz. Diese Quantitäten wurden den oben angegebenen direkt

Digitized by Google

erhaltenen Mengen der betreffenden Pikrate zugerechnet und aus dieser Summe die relativen Mengen abgeleitet, wie sie in der obigen Tabelle stehen.

Wie aus dem folgenden Absatz hervorgeht, besteht das Phyllopyrrol zur weitaus überwiegenden Menge aus Hämopyrrol d. Die Quantität des demselben beigemengten Hämopyrrols g haben wir nicht bestimmen können und wir setzen deshalb die Mengen des Pikratgemisches dieser beiden Hämopyrrole d und g vollständig als Hämopyrrol d in die Rechnung ein, nämlich 211 g Hämopyrrol d-Pikrat. Das übrige Pikratgemisch enthielt demnach von den Pikraten des Hämopyrrols b 317,5 g, des Hämopyrrols c 60,5 g und des Hämopyrrols e 48 g.

Trennung von Hämopyrrol d und Hämopyrrol g.

Das sogen. Phyllopyrrol ist in den nach der oben beschriebenen Methode gewonnenen Pikratfraktionen, welche unter oder um 100° schmelzen, enthalten. Dieser Hämopyrrolanteil wurde zuerst beobachtet von Piloty und Quitmann[1]) und als eine feste Krystallmasse vom Schmelzp. 39° beschrieben. Später haben H. Fischer und E. Bartholomäus[2]) und R. Willstätter und Asahina[3]) fast gleichzeitig den gleichen Anteil ebenfalls beobachtet. Die letzteren haben denselben bisher am reinsten in Händen gehabt und die Base zuerst als tetrasubstituiert erkannt, das Pikrat und die Base analysiert die Zusammensetzung $C_9H_{15}N$ festgestellt und der Base den Namen Phyllopyrrol beigelegt. Willstätter und Asahina beschrieben dieses tetrasubstituierte Hämopyrrol als eine Krystallmasse vom Schmelzp. 60—62°, die ein Pikrat vom Schmelzp. 95° liefert und die Zusammensetzung $C_9H_{15}N$ besitzt. Wir fanden, daß das Phyllopyrrol ein Gemisch ist von zwei tetrasubstituierten Hämopyrrolen, wovon das eine die Zusammensetzung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4693 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3313 (1911).
[3]) Diese Annalen **385**, 188 (1911).

Digitized by Google

$C_9H_{15}N$ hat, bei 69° schmilzt und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 104—105° bildet, das andere die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N$ hat und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 105,5° gibt. Diese beiden Basen und ihre Pikrate haben einander so ähnliche Eigenschaften, daß wir sie nicht vollständig voneinander trennen konnten.

Die von H. Fischer und E. Bartholomäus[1]) aus Hämopyrrolen synthetisch dargestellten Phyllopyrrole haben ebenfalls die von Willstätter und Asahina ermittelte Zusammensetzung $C_9H_{15}N$, stimmen aber im Schmelzpunkt besser mit unseren Präparaten als mit denen jener Autoren überein. Wir haben früher schon das Phyllopyrrol als Hämopyrrol d in die Reihe der Bruchstücke des Hämins eingefügt und behalten den Namen Hämopyrrol d bzw. Phyllopyrrol für das Hämopyrrol $C_9H_{15}N$ vom Schmelzp. 69° mit dem bei 104—105° schmelzenden Pikrat bei und nennen das neue, bisher noch nicht beobachtete Hämopyrrol $C_{10}H_{17}N$ mit dem bei 105,5° schmelzenden Pikrat *Hämopyrrol g*.

Aus den Pikratgemischen vom Schmelzpunkt unter oder um 100° wurde zum Zwecke der Trennung dieser beiden Komponenten die Base durch Schütteln der ätherischen Pikratsuspension mit Natronlauge zunächst regeneriert und durch fraktionierte Destillation in 4 Fraktionen geteilt. Diese Fraktionen wurden dann mit Pikrinsäure in der üblichen Weise fraktioniert gefällt. Wir erhielten dabei neben geringen Mengen der Pikrate von Hämopyrrol b und c Pikrate, die wir nach dem Schmelzpunkte in 3 Kategorien sortierten, nämlich in Pikrate vom Schmelzp. 89—91°, in solche vom Schmelzpunkt 93—98° und solche vom Schmelzp. 98,5—102°. Aus diesen Kategorien wurden dann einzeln wiederum die Basen regeneriert und diese dann von neuem durch Pikrinsäure fraktioniert gefällt. Auf diese Art und durch mehrmaliges Umkrystallisieren der gleichschmelzenden Pikrate aus Essigäther ließen sich die gesamten Pikrate

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 466 (1912).

Digitized by Google

aufschließen in geringe Mengen der Pikrate von Hämopyrrol b und c und hauptsächlich in Pikrat vom unveränderlichen Schmelzp. 96,5° und solches vom Schmelzpunkt 104—105,5°.

Hämopyrrol d (Phyllopyrrol).

Das im Schmelzp. 96,5° mit dem von Willstätter und Asahina übereinstimmende Pikrat ist noch ein Salzgemisch. Erstens gibt die daraus in Freiheit gesetzte Base zwar schwache, doch noch deutliche Fichtenspanreaktion, zeigt den auch von Piloty und Quitmann früher beobachteten zu niedrigen Schmelzp. 39° und liefert in schwelfelsaurer Lösung mit Natriumnitrit nicht unerhebliche Mengen des Mischoxims vom Schmelzpunkt 204—205°, wie man es aus Gemischen von Hämopyrrol b und c erhält; der von Willstätter und Asahina angegebene Schmelzpunkt des Pikrats 95° ist demnach ein Mischschmelzpunkt. Das Gemisch vom Schmelzpunkt 96,5° konnten wir auf keine Weise in die Bestandteile auflösen. Dagegen wurden aus dem Pikrat vom Schmelzp. 104—105,5° bei abermaliger fraktionierter Behandlung Pikratfraktionen vom Schmelzp. 104—105° isoliert, deren Analyse gut auf $C_9H_{15}N$ stimmende Zahlen lieferte.

Das aus solchen Fraktionen regenerierte Hämopyrrol d besteht aus einer festen Krystallmasse, die in derben großen Blättern krystalliert und aus Petroläther umkrystallisiert den Schmelzp. 69° zeigt. Die Base ist im reinen Zustand farblos, färbt sich aber an der Luft sehr rasch rot. In Äther und Alkohol ist sie leicht, in Petroläther ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

0,1200 g gaben 0,3461 CO_2 und 0,1215 H_2O.
0,0633 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 19° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}N$	Gef.
C	78,83	78,66
H	10,95	11,32
N	10,22	10 32

Digitized by Google

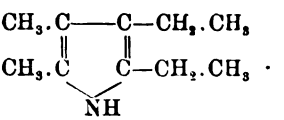
Das *Pikrat* wurde aus der Base auf die gewöhnliche Weise zurück dargestellt, aus Essigäther zweimal umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und exsiccatortrocken analysiert. Es schmilzt bei 104—105° und ist in Alkohol leicht, in Äther schwer, in Essigäther ziemlich leicht löslich.

0,1587 g gaben 0,2883 CO_2 und 0,0692 H_2O.
0,1435 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 16° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_4O_7$	Gef.
C	49,18	49,54
H	4,92	4,88
N	15,30	15,29

Hämopyrrol g.

Aus dem Pikrat vom unveränderlichen Schmelzp. 105,5° wurde die Base in der gewöhnlichen Weise regeneriert. Sie siedet bei 10,5 mm von 91,5—93°. Der Schmelzpunkt wurde in derselben Weise wie beim Hämopyrrol d bestimmt und lag bei 68—69°. Das Pyrrol färbt sich bei oberflächlicher Oxydation an der Luft grün, gibt keine Fichtenspanreaktion und stellt eine blättrig krystallinische Masse dar. Nach der Analyse hat es die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N$. Solche tetrasubstituierte Pyrrole haben H. Fischer und E. Bartholomäus[1]) aus Hämopyrrol c und b synthetisch dargestellt. Nach dem Schmelzpunkt der Pikrate würde das Hämopyrrol g am besten übereinstimmen mit dem Pyrrol:



Für dieses synthetische Produkt geben die Autoren den Pikratschmelzp. 102—103° an; die Autoren haben aber die freie Base nicht krystallisiert erhalten und nicht analysiert.

Die Löslichkeit des Hämopyrrols g ist ungefähr derjenigen des Hämopyrrols d gleich.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 466 (1912).

Digitized by Google

0,1513 g gaben 0,4387 CO_2 und 0,1545 H_2O.
0,1272 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 19° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	Gef.
C	79,47	79,08
H	11,25	11,42
N	9,27	9,39

Aus dem Kohlenstoffwert könnte man schließen, daß die analysierte Base noch immer Hämopyrrol d enthielt; wir geben daher den Schmelzpunkt der Base nur mit Reserve an und müssen uns auch einer Schätzung der Quantitäten von Hämopyrrol g enthalten.

Das aus der Base in der üblichen Weise dargestellte *Pikrat* wurde oftmals aus Essigäther umkrystallisiert und die Werte für den Kohlenstoff stiegen, diejenigen für Stickstoff sanken mit jeder Krystallisation, bis wir schließlich Präparate erhielten, deren Analyse die Existenz eines Hämopyrrols $C_{10}H_{17}N$ sicher stellte. Das Salz schmilzt bei 105,5° und ist in Alkohol leicht, in Äther ziemlich schwer, in Essigäther ziemlich leicht löslich.

I. 0,2189 g gaben 0,4021 CO_2 und 0,1017 H_2O.
II. 0,1676 g „ 0,3078 CO_2 „ 0,0782 H_2O.
0,1521 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 17° u. 709 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{15}H_{18}N_4O_7$	$C_{16}H_{20}N_4O_7$	I	II
C	49,18	50,53	50,10	50,07
H	4,92	5,26	5,20	5,22
N	15,30	14,73	—	15,01

2. Kapitel. Die durch Pikrinsäure nicht fällbaren Hämopyrrole.

Dieser Hämopyrrolanteil zerfällt in 2 Teile, wovon der eine mit Pikrinsäure sich überhaupt nicht verbindet und aus der eingeengten ätherischen Mutterlauge der Pikratfällung dadurch abgetrennt werden kann, daß man die leicht löslichen Pikrate durch Petroläther aus der ätherischen Lösung ausfällt und die petrolätherische Lösung durch Destillation auf die gelöste Base verarbeitet. Diese Base ist das schon früher[1]) beschriebene

[1]) Diese Annalen 392, 233 (1912).

Digitized by Google

Hämopyrrol a $C_7H_{11}N$. Aus dem durch Petroläther gefällten sirupösen Pikratgemisch wurden nach dem Aufnehmen in Äther die Basen durch Schütteln mit Natronlauge in der gewöhnlichen Weise regeneriert.

Die Mengen von Hämopyrrol a und dem mit Pikrinsäure nicht fällbaren Basenanteil sind ein beträchtlicher Bestandteil des Hämopyrrols und betragen 16 Proz. des letzteren. Davon fallen auf Hämopyrrol a etwa 2 Proz. und auf das übrige Basengemisch etwa 14 Proz. Jedoch wechseln diese relativen Mengen je nach der Arbeitsweise bei der Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoff-Eisessig.

Von dem Basengemisch wollen wir hier nur so viel Angaben machen, als zur Beurteilung der Frage dient, auf wieviel einzelne Bruchstücke des Hämins dieses Gemisch zu schätzen ist. Wir teilten dasselbe wiederum in 4 Fraktionen durch Destillationen.

I. Fraktion: Siedep. 59—73° bei 10 mm.
0,1477 g gaben 0,4181 CO_2 und 0,1366 H_2O.
0,1262 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}N$	Gef.
C	77,06	77,20
H	10,18	10,35
N	12,84	13,12

II. Fraktion: Siedep. 72—79,5° bei 10 mm.
0,1854 g gaben 0,5274 CO_2 und 0,1752 H_2O.
0,1722 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	$C_7H_{11}N$	$C_8H_{13}N$	
C	77,06	78,05	77,58
H	10,18	10,57	10,15
N	12,84	11,38	12,52

III. Fraktion: Siedep. 80—90° bei 10 mm.
0,1599 g gaben 0,4587 CO_2 und 0,1552 H_2O.
0,1400 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 20° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}N$	Gef.
C	78,05	78,24
H	10,57	10,86
N	11,38	11,46

Digitized by Google

IV. Fraktion: Siedep. 96—160° bei 11 mm.
0,1808 g gaben 0,5191 CO_2 und 0,1705 H_2O.
0,1396 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 19° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}N$	Gef.
C	78,05	78,31
H	10,57	10,56
N	11,38	11,29

Aus dem Vergleich der Siedepunkte dieser Fraktionen mit ihrer empirischen Zusammensetzung ergibt sich mit Bestimmtheit, daß dieses Basengemisch aus mindestens 4 Teilen bestehen muß. Das Hämopyrrol f haben wir früher[1]) schon in diesem Gemisch nachgewiesen.

3. Kapitel. Die Phonopyrrolcarbonsäuren.

1000 g Hämin wurden in der gewöhnlichen Weise mit Jodwasserstoff-Eisessig in Portionen von 25 g (immer vier zu gleicher Zeit) reduziert und das Jod mit Jodphosphonium weggenommen. Die saure Lösung wurde auf den 5. bis 4. Teil ihres Volumens im Vakuum eingedampft, dann mit Soda alkalisch gemacht und die Pyrrole mit Dampf abgetrieben. Nach dem schnellen Abkühlen wurde die sodaalkalische Lösung sorgfältig ausgeäthert, wobei in wechselnden Mengen ein braunroter Sirup aufgenommen wurde, der weder bei energischer Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig mehr Pyrrole, noch mit Pikrinsäure krystallisierte Pikrate lieferte und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Hierauf wurde die sodaalkalische Lösung mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß sie eben keine freie Mineralsäure enthielt. Und nun wurde durch achtmaliges Ausschütteln mit Äther das Gemisch der Phonopyrrolcarbonsäuren extrahiert. Diese ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann auf ein kleines Volumen eingedampft. Dabei hinterblieb eine dunkelbraune konzentrierte Lösung, die im Kältegemisch zu einem braunen Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde abfiltriert und noch mit wenig kaltem Äther nachgewaschen. Die ätherische Mutterlauge wurde

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1011 (1913).

Digitized by Google

mitsamt dem Waschäther ganz zur Trockene eingedampft und der dunkle Rückstand nach dem Erkalten in wenig kaltem Äther wieder aufgenommen, wobei eine ziemlich große Menge verharzter Materie zurückblieb und abfiltriert wurde. Diese ätherische Lösung wurde nun mit Pikrinsäure erschöpfend gefällt und das hierbei erhaltene Pikratgemisch nennen wir Pikrat II. Als Pikrat I bezeichnen wir das durch Pikrinsäure aus der ätherischen Lösung des vorhin beschriebenen abfiltrierten Krystallbreis gefällte Salz, welches fast reines Pikrat der Phonopyrrolcarbonsäure a ist. Aus beiden Mutterlaugen der Pikrate wurden in jeder für sich durch Ausschütteln mit 25 prozentiger Salzsäure die Säuren in der gewöhnlichen Weise regeneriert und aus ihren ätherischen Lösungen abermals Pikrate gefällt. Die Pikrate aus der Mutterlauge von Pikrat I nennen wir Pikrat Ia und die aus der Mutterlauge von Pikrat II, Pikrat IIa. Die Mutterlaugen von Pikrat Ia und IIa wurden vereinigt und nochmals auf Säuren verarbeitet, wobei hauptsächlich eine sirupöse Säure und wenig eines Pikrates gewonnen wurde, das wir Pikrat III nennen. Diese schon früher[1]) beschriebene sirupöse Säure liefert ein Oxim vom Zersetzungsp. 212° und einen krystallisierten Azofarbstoff und scheint ein Gemisch von Phonopyrrolcarbonsäure b und c zu sein. Aus 1000 g Hämin erhielten wir 260 g Pikrat I, 156 g Pikrat II, 50 g Pikrat Ia, 30 g Pikrat IIa und 1,7 g Pikrat III. Diese Pikratmengen waren der Ausgangspunkt für unsere Ausbeuteschätzungen, wie sie in obiger Tabelle verzeichnet wurden.

Die verschiedene Löslichkeit der Pikrate der vier vorliegenden Phonopyrrolcarbonsäuren in Essigäther hat schließlich eine Trennung derselben ermöglicht. 1 Teil des Salzes der Phonopyrrolcarbonsäure a löst sich in etwa 30 Tln. kochendem Essigäther. 1 Teil des Salzes der Säure b in etwa 15 Tln. Essigäther, 1 Teil des Salzes der Säure c ebenfalls in etwa 15 Tln. Essigäther

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1002 (1913).

Digitized by Google

und 1 Tl. des Pikrates der Säure d in etwa 7,5 Tln. Essigäther. Es war daher leicht, die Pikrate von Phonopyrrolcarbonsäure a und d im reinen Zustand zu erhalten, indem wir das letztere durch kleine Mengen kochenden Essigäthers aus den Pikraten III, II, Ia und Ib extrahierten. Die sehr charakteristische linsenförmige Krystallform des Salzes der Säure d erleichtert weiterhin die Erkennung derselben und die mikroskopische Prüfung auf ihre Einheitlichkeit. Schwierig und sehr verlustreich war dagegen die Trennung der Pikrate von Säure b und c, bei welchen ebenso wie bei dem Hämopyrrolpikrat vom Schmelzp. etwa 112° Doppelsalze aufzutreten scheinen und die annähernd die gleiche Löslichkeit in Essigäther besitzen. Hier führte nur die wiederholte fraktionierte Extraktion und Krystallisation mit Essigäther zum Ziele.

Phonopyrrolcarbonsäure a.

Aus dem Pikrat I erhielten wir weder durch Regeneration der Säure und fraktionierte Fällung derselben mit Pikrinsäure, noch durch Extraktion mit Essigäther, noch durch fraktionierte Krystallisation aus diesem Lösungsmittel etwas anderes als Phonopyrrolcarbonsäure a. Wir betrachteten daher das *Pikrat* als reines Salz dieser Säure. Aus den Pikraten II, Ia und IIa wurden bei der fraktionierten Behandlung noch weitere beträchtliche Mengen des Pikrats der Säure a gewonnen, und wir schätzen den Anteil des Salzes der Säure a an den Gesamtausbeuten ziemlich genau auf 82 Proz. Das mehrmals umkrystallisierte Salz schmilzt bei 162—163°.[1])

0,1663 g gaben 0,2785 CO_2 und 0,0621 H_2O.
0,1537 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 16° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_9$	Gef.
C	45,45	45,67
H	4,04	4,17
N	14,14	14,24

[1]) Piloty und Dormann, diese Annalen 388, 313 (1912), Schmelzp. 157°.

Digitized by Google

Durch Ausschütteln der ätherischen Suspension des Pikrates mit 25prozentiger Salzsäure wurde aus dem reinen Salz die reine *freie Phonopyrrolcarbonsäure a* dargestellt. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert und stellte dann ein fast rein weißes Aggregat von feinen prismatischen Nadeln dar vom Schmelzp. 129° (früher a. a. O. 125°).

0,1679 g gaben 0,3979 CO_2 und 0,1194 H_2O.
0,1601 g „ 12 ccm Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}NO_2$	Gef.
C	64,58	64,63
H	7,78	7,95
N	8,38	8,43

Das *Oxim* aus Phonopyrrolcarbonsäure a. Wir haben bei unseren Untersuchungen gefunden, daß die Bildung eines unter dem Mikroskop als völlig einheitlich krystallisiert erscheinenden Oxims von scharfem Zersetzungspunkt das einzige ganz zuverlässige Kriterium für die Reinheit der vorliegenden Säuren ist. Das Oxim aus Säure a wurde auf die gewöhnliche Weise in warmer verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit hergestellt. Es schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser mit Hilfe von Tierkohle bei 246° unter Zersetzung und bildet rein weiße, sechseckige, flache prismatische Blättchen, welche häufig die Ecken so abgerundet zeigen, daß sie spindelförmig erscheinen. Die Löslichkeit in Wasser ist etwa 1:110.

0,1445 g gaben 0,2578 CO_2 und 0,0680 H_2O.
0,1706 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

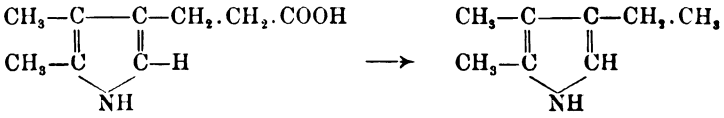
	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_4$	Gef.
C	48,48	48,66
H	5,05	5,26
N	14,13	14,24

Die schwefelsaure Mutterlauge des Oxims enthält immer wechselnde Mengen der Hämatinsäure $C_8H_9NO_4$ (Formel IX).

Digitized by Google

Über das „Phonopyrrol".

Wir haben vollkommen reine Phonopyrrolcarbonsäure a hauptsächlich deshalb in größeren Mengen dargestellt, um durch Abspaltung von Kohlensäure auf eine mit Hämopyrrol vergleichbare Base zu kommen und dadurch die Konstitution der Phonopyrrolcarbonsäure a endgültig festzustellen. Als Phonopyrrol haben Piloty und Quitmann[1]) ein Pyrrolgemisch bezeichnet, das sie durch Kohlensäureabspaltung aus Phonopyrrolcarbonsäure erhielten. Später haben sich auch H. Fischer und E. Bartholomäus[2]) mit diesem Phonopyrrol beschäftigt und Diazobenzolsulfosäure darauf einwirken lassen und hierbei keinen einheitlichen Azofarbstoff isolieren können. Ein Pikrat konnten früher weder Piloty und Quitmann noch Fischer und Bartholomäus aus dem Basengemisch gewinnen. Wir haben jetzt aus dem von reiner Phonopyrrolcarbonsäure a stammenden und rektifizierten Basengemisch in reichlicher Menge das Pikrat des Hämopyrrols b darstellen können. Trotzdem auch aus der reinen Säure a ein Gemisch von Basen entsteht, also neben der Kohlensäureabspaltung auch Nebenreaktionen stattfinden, glauben wir das Auftreten von Hämopyrrol b als endgültigen Beweis dafür ansehen zu dürfen, daß die früher von Piloty und Quitmann angenommene Konstitution der Phonopyrrolcarbonsäure a zutrifft. Es findet also zwischen dieser Säure und dem Hämopyrrol b die durch folgende Formeln ausgedrückte Beziehung statt.



Damit ist auch die Konstitution der Phonopyrrolcarbonsäure b, wie oben ausgeführt wurde, erwiesen.[3])

20 g Phonopyrrolcarbonsäure wurden im Metallbad

[1]) Diese Annalen **377**, 320 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1919 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1919 (1912).

Digitized by Google

unter Kohlensäure auf 230° schnell erhitzt und die Destillation der durch Kohlensäureabspaltung entstandenen Basen, wie früher (a. a. O.) beschrieben, durchgeführt. Wir erhielten 4 g über Bariumoxyd destilliertes Basengemisch. Dasselbe wurde durch Destillation im Vakuum von niedrig siedenden Basen befreit und der höher siedende Anteil in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Das ausfallende Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 119°. Eine Mischprobe mit dem Pikrat von Hämopyrrol b gab keine Depression. Auch in der Krystallform zeigte sich völlige Übereinstimmung mit dem Pikrat des Hämopyrrols b.

0,1114 g gaben 0,1946 CO_2 und 0,0468 H_2O.
0,1033 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_4O_7$	Gef.
C	47,73	47,64
H	4,55	4,69
N	15,91	15,81

Phonopyrrolcarbonsäure b.

Das Pikrat II besteht aus einem Gemisch von hauptsächlich Phonopyrrolcarbonsäure a und b. Nur durch wiederholte Regeneration der Säure und fraktionierte Fällung der Pikrate ließ sich allmählich eine Trennung bewerkstelligen. Der Schmelzpunkt dieses Pikratgemisches 142° spielte eine ähnliche Rolle wie der Schmelzp. 112° bei der Trennung der Basenpikrate. In Pikrat II sind Säure a und b ungefähr zu gleichen Teilen vorhanden. Aus Pikrat Ia und IIa konnten wir leichter reines Pikrat der Phonopyrrolcarbonsäure b erhalten. Dasselbe schmilzt bei 150° und löst sich in Essigäther im Verhältnis etwa 1:15; von dem Gesamtpikratgemische entfallen etwa 10 Proz. auf das Salz der Säure b. Die reine Säure schmolz bei 125° und krystallisierte aus Wasser in prismatischen Nadeln.

0,1453 g gaben 0,3443 CO_2 und 0,1040 H_2O.
0,1152 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 16° und 718 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{13}NO_2$	Gef.
C	64,58	64,62
H	7,78	8,00
N	8,38	8,42

Die Säure, ihr Oxim und ihr Pikrat wurden früher[1]) schon genauer beschrieben. Wir tragen hier nur nach, daß wir in der schwefelsauren Mutterlauge bei der Darstellung ihres Oxims jetzt auch die Hämatinsäure $C_8H_9NO_4$ vom richtigen Schmelzp. 112° nachweisen konnten.

Das Pikrat des Methylesters der Phonopyrrolcarbonsäure b.

Beim Kochen des Pikrats der Säure b mit methylalkoholischer Pikrinsäurelösung am Rückflußkühler verwandelt sich das Pikrat der Säure rasch in das hellgelbe Pikrat des Methylesters. Da unter den gleichen Umständen, wie wir früher (a. a. O.) schilderten, die Phonopyrrolcarbonsäure a in ein braunes Salz ihres Methylesters verwandelt wird, so können die Säuren b und a mit Hilfe dieser Reaktion leicht voneinander unterschieden werden und ein Gemisch beider Säuren leicht als solches erkannt werden. Das Salz des Esters krystallisiert aus Essigäther in Form von büschelförmig vereinigten, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 105—106°.

Phonopyrrolcarbonsäure c (Xanthopyrrolcarbonsäure).

Die Säure c beträgt ungefähr 3 Proz. der Gesamtsäuremenge. Wir fanden dieselbe hauptsächlich in den Mutterlaugen bei der Verarbeitung von Pikrat Ia und IIa auf Säure b. Das reine *Pikrat* schmolz bei 142°.

0,1496 g gaben 0,2553 CO_2 und 0,0587 H_2O.
0,1202 g „ 15 ccm Stickgas bei 17° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N_4O_9$	Gef.
C	46,83	46,54
H	4,39	4,38
N	13,66	13,86

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1002 (1913).

Digitized by Google

Die *freie Säure* schmolz bei 108°: aus Wasser kurze, an den Enden abgeflachte Prismen.

0,1201 g gaben 0,2906 CO_2 und 0,0873 H_2O.
0,1287 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 17° und 717 mm Druck

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$	Gef.
C	66,29	65,99
H	8,28	8,3
N	7,73	7,93

Die Säure und ihre Derivate wurden ebenfalls früher (a. a. O.) schon genauer beschrieben. Auch hier konnten wir jetzt aus den Mutterlaugen der Oximdarstellung Hämatinsäure isolieren.

Phonopyrrolcarbonsäure d.

In den letzten Mutterlaugen der Pikrate II, Ia und IIa findet sich das Salz dieser Säure. Das Pikrat III bestand fast ganz aus dem charakteristisch in linsenförmigen Täfelchen krystallisierenden Salz. Das Säuregemisch enthält schätzungsweise 5 Proz. dieser Säure. Das *Pikrat* schmolz bei 128°

0,1461 g gaben 0,2508 CO_2 und 0,0597 H_2O.
0,1159 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_9$	Gef.
C	46,83	46,82
H	4,36	4,57
N	13,66	13,60

Die *Säure d* schmolz bei 81°, nachdem bei 74° Sinterung begann (früher haben wir den Schmelzp. 91° gefunden). Die Säure ist außerordentlich luftempfindlich.

0,1011 g gaben 0,2460 CO_2 und 0,0755 H_2O.
0,1007 g „ 8,2 cmm Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$	Gef.
C	66,29	66,36
H	8,28	8,35
N	7,73	7,92

Bei der Aufarbeitung der sämtlichen Säurepikrate erhielten wir schließlich Mutterlaugen, aus welchen die

Digitized by Google

Säuren weder mehr krystallisierten, noch krystallisierte Pikrate zu erhalten waren. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung dieser Säuresirupe erhielten wir die Oxime wie aus den oben beschriebenen Säuren. Wir nehmen daher an, daß diese sirupösen Säuren aus Gemischen der Säuren a bis d bestehen.

(Geschlossen den 17. Oktober 1914.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google